THESE

présentée à

l'Université de Paris-Sud

Centre d'ORSAY

Pour obtenir le titre de Docteur 3ème Cycle

Spécialité : Physique des Solides

par

Dominique DURAND

Sujet de la thèse : "STATIQUE ET DYNAMIQUE DE LA PHASE INCOMMENSURABLE DU NITRITE DE SODIUM".

Soutenue le 11 mars 1982 devant la Commission d'Examen :

Mr J. FRIEDEL ..... Président

Mr A. AUTHIER

Mme F. DENOYER

Mme M. LAMBERT

Mr K. MICHEL

THESE

présentée à

l'Université de Paris-Sud

Centre d'ORSAY

Pour obtenir le titre de Docteur 3ème Cycle

Spécialité : Physique des Solides

par

Dominique DURAND

Sujet de la thèse : "STATIQUE ET DYNAMIQUE DE LA PHASE INCOMMENSURABLE DU NITRITE DE SODIUM".

Soutenue le 11 mars 1982 devant la Commission d'Examen :

Mr J. FRIEDEL ..... Président

Mr A. AUTHIER

Mme F. DENOYER

Mme M. LAMBERT

Mr K. MICHEL

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme M. Lambert pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans son groupe au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay.

Ce travail a été effectué sous la direction patiente et attentive de Mme F. Denoyer. Qu'elle trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je suis très reconnaissante à Mr J. Friedel de l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de présider mon jury. Je remercie également Mr A. Authier d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à Mr K. Michel pour les nombreuses et fructueuses discussions, qui m'ont tant éclairée sur les questions théoriques.

Les expériences de diffusion des neutrons ont été menées à bien à l'Institut Laue Langevin, grâce à la collaboration amicale et efficace de MM. L. Bernard et R. Currat, et à la compétence technique de MM. R. Arthaud et P. Florès. Je les en remercie bien sincèrement.

C'est grâce à Mr J.P. Chapelle que les expériences ont pu être effectuées sur les cristaux d'excellente qualité qu'il m'a fournis.

Je suis également redevable à Mr A. Collet, pour m'avoir permis de réaliser des expériences de calorimétrie différentielle au Collège de France.

Je tiens à insister tout spécialement sur l'aide technique précieuse et quotidienne de Mr L. Deschamps. J'adresse aussi tous mes remerciements à MM. A. Guillory et J.P. Wagner pour les montages qu'ils ont réalisés.

Mmes C. Defrance, Y. Dufour, H. Thaissen, A. Touchant et Mr A. Saint-Martin recevront ici l'expression de ma gratitude pour leur dévouement et leur aimable participation à l'élaboration de cette thèse.

Enfin, je remercie tous les membres du groupe de rayons X pour leur accueil chaleureux et les conseils qu'ils m'ont si gentiment prodigués.

- TABLE DES MATIÈRES -

CHAPITRE I : INTRODUCTION 1

1°/ - TRANSITION DE PHASE INCOMMENSURABLE DANS LES ISOLANTS . 2

2°/ - EXEMPLES 4

3°/ - CHOIX DE $NaNO_2$ 6

4°/ - REVUE DES PRINCIPAUX TRAVAUX EFFECTUES SUR $NaNO_2$ 7

a) Structure haute et basse température 7

b) Phase incommensurable 7

b.1. Nature de la modulation 8

b.2. Mécanisme microscopique de l'apparition de la phase incommensurable 10

b.3. Travaux théoriques 10

c) Transition ordre-désordre 12

d) Excitations spécifiques de la phase incommensurable ... 13

e) Autres travaux 14

5°/ - DEROULEMENT DE CE TRAVAIL 15

6°/ - MESURES THERMIQUES 16

REFERENCES 18

CHAPITRE II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 19

1°/ - GENERALITES SUR LES EXPERIENCES DE DIFFUSION 19

a) Expression de la fonction de diffusion 19

b) Ordres de grandeur 22

2°/ - DIFFUSION DES RAYONS X 22

a) Cas d'une structure périodique parfaite 23

b) Cas d'un cristal soumis à des fluctuations statiques ou dynamiques 24

c) Cas d'une structure modulée 25

c.1. Modulation de type displacive 25

c.2. Modulation de type composition 26

3°/ - DIFFUSION DES NEUTRONS 27
4°/ - APPAREILLAGE 29
a) Pour les expériences de diffusion des rayons X 29
b) Pour les expériences de diffusion des neutrons 30
b.1. Description du montage 30
b.2. Schéma de diffusion & description des mesures 31
b.3. Fonction de résolution d'un spectromètre à 3 axes 32
REFERENCES 33

CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS À LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET À LA DIFFUSION ÉLASTIQUE DES NEUTRONS - DISCUSSIONS 34

1°/ - DESCRIPTION DES CLICHES DE RAYONS X 34
a) Phase désordonnée 34
b) Phase incommensurable 35
c) Diffusion diffuse de type 2 35

2°/ - DISCUSSION DES DIFFERENTES OBSERVATIONS 37
a) Nature de la modulation 37
b) Effets précurseurs 39
c) Traînées diffuses du deuxième type 40

3°/ - ETUDE PAR DIFFUSION ELASTIQUE DES NEUTRONS 42
a) Variation du vecteur d'onde de la modulation avec la température 42
b) Etude de l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$ 44
c) Variation de l'intensité des satellites 47

REFERENCES 48

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE 49

1°/ - DYNAMIQUE D'UN SYSTEME D'ISING 51

2°/ - ANALYSE EN FREQUENCE DE L'INTENSITE DIFFUSEE LE LONG DE $\vec{a}^*$ 52

3°/ - ETUDE DE LA BRANCHE ACOUSTIQUE DE SYMETRIE Σ_4, LE LONG DE $\vec{a}^*$ 58

4°/ - ETUDE DES TRAINEES DIFFUSES DE TYPE 2 60

5°/ - ANISOTROPIE DANS LA NAPPE ACOUSTIQUE DE PLUS BASSE FREQUENCE 63

REFERENCES 67

C O N C L U S I O N 68

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543522_0030

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Le travail de cette thèse rentre dans le cadre général de l'étude des phases incommensurables. Nous rappelons qu'une telle phase est caractérisée par la coexistence de deux périodicités (dont nous allons préciser la nature), telles que le rapport de leurs périodes est un nombre irrationnel.

Ce phénomène a été observé pour la première fois dans certains alliages métalliques, tels que l'alliage binaire or-cuivre (1), pour lequel il existe une périodicité de grande longueur d'onde dans la répartition des deux atomes de l'alliage sur les sites cristallins : il s'agit dans ce cas d'une modulation du taux d'occupation des sites par le cuivre (ou par l'or), dont la période est incommensurable (c'est-à-dire dans un rapport irrationnel) avec la période du réseau constitué par les sites cristallins. Par la suite, il est apparu que la modulation d'occupation n'était pas la seule possible, et des phases incommensurables de différentes natures ont été mises en évidence dans de nombreux matériaux : l'origine de ces phases peut être une modulation de la configuration magnétique (ainsi l'onde hélimagnétique dans certaines terres rares), ou bien une onde de densité de charge (dans des conducteurs unidimensionnels comme par exemple TTF-TCNQ), ou encore une distorsion du réseau cristallin (comme c'est le cas dans certains isolants) (Axe J.D., 2).

En général, la période de la modulation varie continûment avec un paramètre extérieur (température, pression) : par conséquent, le rapport de cette période à celle du réseau des positions moyennes des atomes sera "presque partout", dans le diagramme de phase, un nombre irrationnel. Cette incommensurabilité entraîne la perte de l'invariance par la symétrie de translation dans le cristal : il s'ensuit que les 230 groupes d'espaces usuels ne peuvent plus être utilisés, et il est nécessaire d'introduire la notion de supergroupe d'espace pour décrire la symétrie de la phase incommensurable (De Wolff ; Janner et Janssen (3)).

Du point de vue expérimental, la technique la plus utilisée pour étudier les composés à structure modulée est la diffraction des rayons X, neutrons ou électrons. Ceci provient du fait que la longueur d'onde de la modulation est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms. Les diagrammes de diffraction obtenus sont caractéristiques : en plus des taches de Bragg, qui constituent le réseau moyen, il apparaît des taches satellites, dont la position relativement aux taches principales est repérée par le vecteur d'onde de modulation $\vec{q}$.

Sur la figure 1, nous avons représenté, de façon schématique, une structure incommensurable displacive : dans ce cas, la modulation est réalisée par un déplacement des atomes relativement à leur position d'équilibre dans la structure non modulée.

Nous donnons maintenant les principales propriétés dans le cas qui nous intéresse ici des isolants incommensurables.

1°/ - TRANSITION DE PHASE INCOMMENSURABLE DANS LES ISOLANTS

En général, la structure incommensurable est stable dans un domaine de température compris entre T_o et T_c ($T_c < T_o$). La phase haute température ($T > T_o$) est une phase désordonnée de grande symétrie, et la transition à T_o correspond à une transition structurale vers une phase de symétrie moins élevée. Vers les basses températures, le domaine de stabilité de la phase incommensurable est limité par la température T_c, dite température d'accrochage (ou dite de lock-in, suivant la terminologie anglaise) : à cette tem-

FIGURE 1 (d'après Toledano (4))

Structure cristalline non modulée

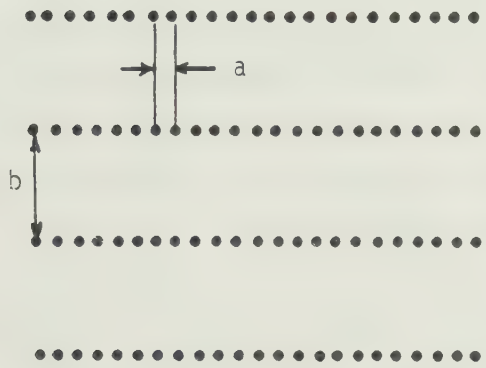
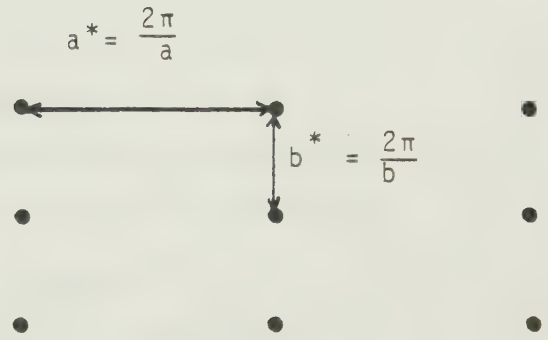


Diagramme de rayons X correspondant



a et b sont les paramètres du réseau cristallin.

Structure incommensurable displacive

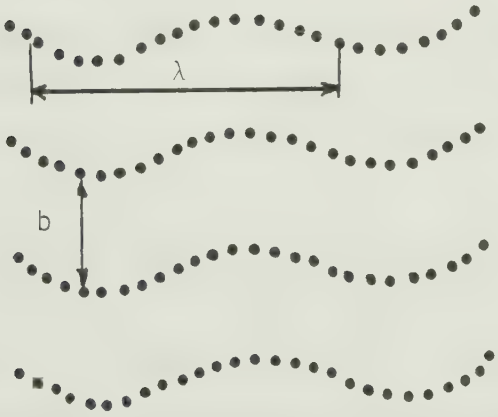
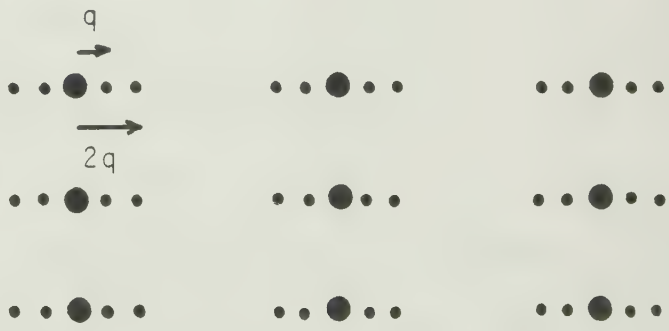


Diagramme de rayons X correspondant



λ = 2π/q représente la période de la modulation de vecteur d'onde q.

(Sur cette figure, les taches satellites repérées par ±2q représentent les harmoniques de diffraction d'ordre 2).

pérature, la modulation s'ancre sur le réseau cristallin. Ainsi la périodicité spatiale du cristal est-elle rétablie et la cellule unité de la phase basse température ($T < T_c$) est un multiple entier de la cellule relative à la phase désordonnée. Il existe cependant des exceptions à ce diagramme de phase : pour certains composés, tels que $BaMnF_4$ (5) et $ThBr_4$ (6), la phase incommensurable est stable jusqu'à l'hélium liquide ; pour d'autres composés, comme le biphényle (7), l'ancrage de la modulation à T_c se fait seulement suivant une direction cristallographique, et la phase au-dessous de T_c est encore incommensurable ; enfin, dans le cas de la thiourée (8), il apparaît plusieurs phases commensurables, correspondant à des ancrages sur différents multiples de la période relative à la phase désordonnée.

Les deux transitions, à T_o et T_c, sont de nature différente à la transition de haute température vers la phase incommensurable est associée un paramètre d'ordre, et cette transition est du deuxième ordre dans tous les cas étudiés jusqu'à maintenant. Par contre, la transition de lock-in est discontinue dans tous les systèmes isolants connus.

La transition de phase désordonnée-incommensurable est en général traitée à l'aide de deux cas limites : le cas displacif et le cas ordre-désordre.

- Dans le premier cas, la modulation est constituée par une onde de déplacement sinusoïdale des atomes, et l'instabilité du réseau à T_o est induite par un mode de phonons dit mode "mou". Quand la température décroît vers T_o, la fréquence de ce mode tend vers zéro, le minimum dans la branche de phonon étant au voisinage du vecteur d'onde de la modulation. La figure 2 montre un exemple de ce mode mou (K_2SeO_4).
  Dans certains composés (comme par exemple la thiourée (8)), la distorsion est bien représentée par une onde sinusoïdale au voisinage de la transition à T_o, puis elle s'enrichit en harmoniques quand on s'approche de la transition d'ancrage.
- Dans l'autre cas, l'apparition de la phase incommensurable correspond à une mise en ordre d'unités structurales. Il s'agit ici d'une modulation de la probabilité de trouver une molécule dans une configuration donnée. Ce cas est donc à rapprocher de celui des alliages métalliques, pour lesquels la grandeur modu-

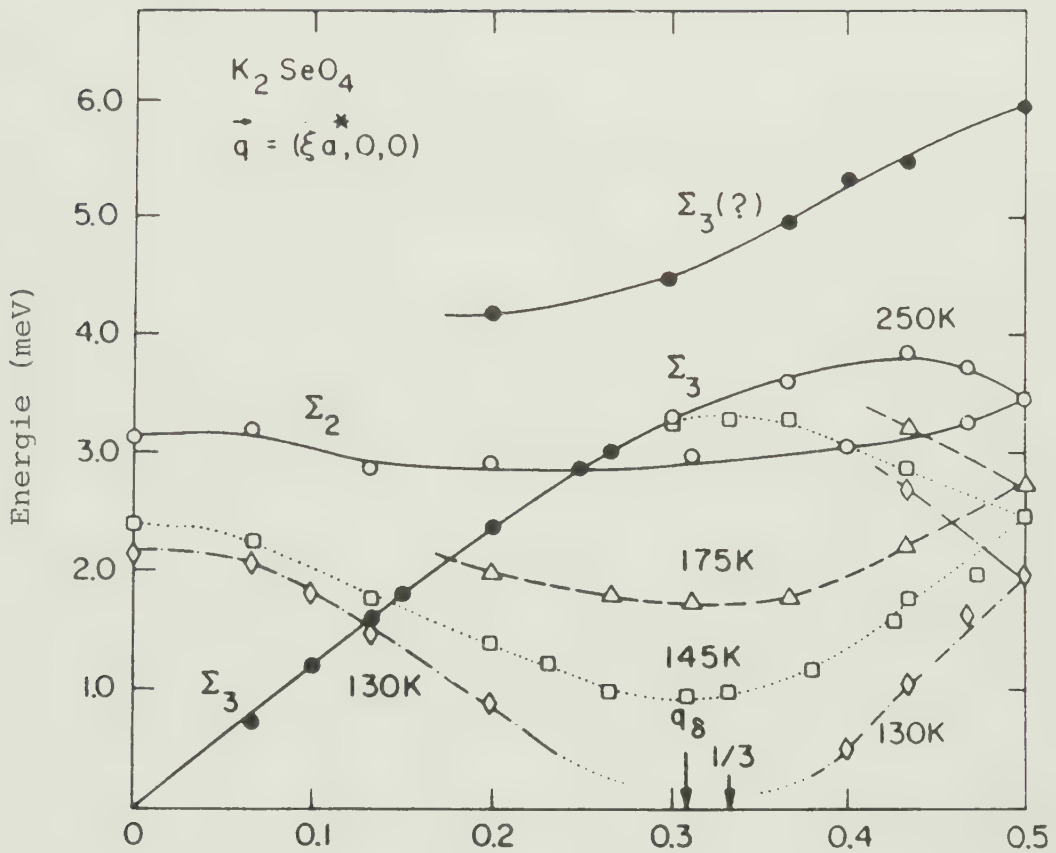


Fig 2 - Courbes de dispersion des modes de vibration transverses se propageant le long de la direction [100], dans le cas de K_2SeO_4.

La branche optique de symétrie Σ_2 est reportée pour différentes températures.

Quand la température décroît jusqu'à la température de transition T_o = 127,5 K, la fréquence de ce mode (dit mode mou) tend vers zéro, pour des vecteurs d'onde voisins de $\vec{a}^*/3$.

(Iizumi et al, (9)).

lée est la probabilité d'occupation d'un site par un atome. En ce qui concerne la dynamique d'un système ordre-désordre, elle est de type relaxationnel, et il n'y a pas d'anomalie dans les branches de dispersion.

Ces deux modèles représentent des cas extrêmes et le mécanisme peut être plus compliqué.

L'étude expérimentale des isolants incommensurables s'est accompagnée de nombreux développements théoriques. En particulier, la théorie de Landau et Lifshitz (10), relative aux transitions de phase structurales, a été appliquée à ces composés, et constitue une théorie phénoménologique importante pour ce qui est des prédictions de symétrie du problème. Notons simplement à propos de cette théorie que, dans le développement de l'énergie libre, deux termes jouent un rôle important : l'un, appelé invariant de Lifshitz, couple bilinéairement les composantes du paramètre d'ordre à leurs dérivées spatiales ; ce terme, qui traduit l'inhomogénéité du cristal, est nécessaire pour qu'une phase incommensurable soit stable. L'autre terme, dit terme "Umklapp", correspond au passage de la phase incommensurable à la phase commensurable de basse température (9,40). Sa forme générale est : $V^{(n)}(\vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2, .. \vec{q}_n j_n)\, Q(\vec{q}_1 j_1)\, Q(\vec{q}_2 j_2) .. Q(\vec{q}_n j_n)$, avec $\vec{q}_1+\vec{q}_2 .. + \vec{q}_n = \vec{G}$, vecteur non nul du réseau réciproque. Dans cette expression, $Q(\vec{q}_i j_i)$ est une coordonnée normale du mode de phonons repéré par l'indice j_i et $V^{(n)}(\vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2, \ldots \vec{q}_n j_n)$ est un coefficient anharmonique d'ordre n. Le domaine de stabilité de la phase modulée est déterminé par la compétition entre les deux termes (invariant de Lifshitz et terme Umklapp).

2°/ - EXEMPLES

Deux isolants incommensurables sont connus depuis longtemps : la thiourée et le nitrite de sodium. Au cours de ces dernières années, des phases incommensurables ont été découvertes dans d'autres matériaux isolants : on peut citer $BaMnF_4$ (5), le biphényle (7), des composés de type A_2BX_4 comme par exemple K_2SeO_4 (9) ou $(NH_4)_2BeF_4$ (11), enfin $ThBr_4$ (6) étudié depuis peu.

Pour tous les composés ci-dessus, mis à part $SC(NH_2)_2$ et $NaNO_2$, le vecteur d'onde de la modulation $\vec{q}_\delta$ se bloque à la tran-

sition d'accrochage, sur une valeur commensurable $\vec{q}_o$ non nulle. (A noter qu'aucune transition de lock-in n'a été observée pour $BaMnF_4$ et $ThBr_4$, mais le vecteur d'onde incommensurable est voisin du bord de la zone de Brillouin pour $BaMnF_4$, et voisin de la valeur $\frac{1}{3}\vec{c}^*$ pour $ThBr_4$. Donc dans ces deux cas, $\vec{q}_\delta$ est voisin d'une valeur commensurable non nulle).

Dans certains matériaux, tels que $(NH_4)_2BeF_4$, le vecteur d'onde commensurable $\vec{q}_o$ appartient au bord de la zone de Brillouin Dans ce cas, l'apparition de la phase incommensurable est liée à la non-vérification du critère de Lifshitz : ce critère exprime que le carré antisymétrisé de la représentation irréductible qui induit la transition n'a pas de représentation commune avec la représentation vectorielle. S'il n'est pas vérifié, il est possible de construire, dans le développement de l'énergie libre, un invariant de Lifshitz, qui permet une transition continue vers une phase incommensurable.

Le cas de la thiourée est particulier : pendant longtemps, on a considéré que la transition d'ancrage se faisait vers une phase ferroélectrique ($\vec{q}_o = 0$). Une étude récente (8) de la dépendance en température du vecteur d'onde de la modulation a montré l'existence d'une phase commensurable de surstructure 9b, stable sur un intervalle de température de 2K. Ainsi, quand on abaisse la température, le système subit d'abord une transition d'accrochage sur le vecteur d'onde $\vec{q}_o = \frac{1}{9}\vec{b}^*$, puis une transition discontinue vers la phase ferroélectrique. De plus, l'étude du diagramme de phase en fonction de la température et de la pression révèle l'existence de deux autres phases commensurables, correspondant aux valeurs rationnelles 1/3 et 1/7 pour le vecteur d'onde de la modulation (fig 3). Dans le cadre de la théorie de Landau (10), la stabilité de telles phases commensurables de surstructure nb (où n = 3, 7 ou 9) s'explique par la présence, dans le développement de l'énergie libre, de termes Umklapp d'ordre élevé, de la forme $V^{(n)}(\vec{q}_\delta)\,Q^n(\vec{q}_\delta)$, où $Q(\vec{q}_\delta)$ est une coordonnée normale du mode mou responsable de la distorsion du réseau. Une autre approche théorique utilisée pour décrire un tel système est celle de S. Aubry (12). Cet auteur considère un modèle constitué par une chaîne linéaire d'atomes couplés élastiquement et soumise à un

potentiel périodique de période différente de celle du réseau. Dans ce cas, la variation du vecteur d'onde de modulation en fonction des paramètres du modèle est une courbe continue présentant des paliers à chaque valeur rationnelle, appelée "escalier du diable". Nous parlerons à nouveau de la théorie de S. Aubry dans la suite, dans le cadre d'une discussion sur la nature de la modulation dans le cas étudié ici du nitrite de sodium.

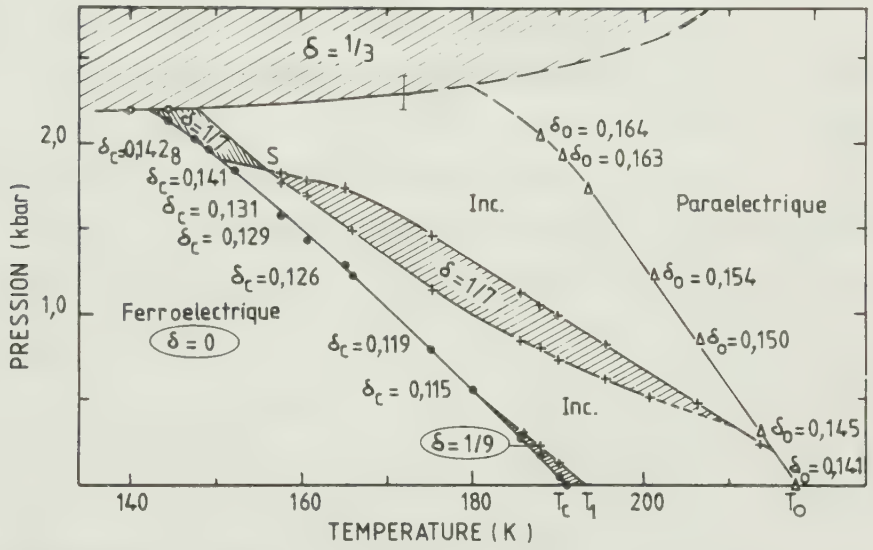


Fig 3 - Diagramme de phase (pression, température) de la thiourée. Les régions hachurées correspondent aux différentes phases commensurables.
(Denoyer et al, (8)).

3°/ - CHOIX DE $NaNO_2$

Le nitrite de sodium présente une phase incommensurable stable dans un intervalle de température très étroit : $T_o \sim 164°C$ et $T_c \sim 162,5°C$. Dans la phase basse température ($T < T_c$), le cristal est ferroélectrique, ce qui explique que $NaNO_2$ a été souvent comparé dans la littérature à la thiourée.

Ce composé nous a paru intéressant dans la mesure où il a été peu étudié en tant qu'isolant incommensurable. Par ailleurs, dans la plupart des cas étudiés jusqu'à maintenant, la transition à T_o est gouvernée par un phonon mou. Au contraire, il semble que, dans $NaNO_2$, le mécanisme dominant soit du type ordre-désordre.

4°/ - REVUE DES PRINCIPAUX TRAVAUX EFFECTUES SUR $NaNO_2$

En raison de sa structure très simple, le nitrite de sodium a suscité un grand intérêt expérimental et théorique. Nous relatons ici essentiellement les travaux que nous serons amenés à utiliser ou à discuter dans la suite.

a) Structure haute et basse température

Le nitrite de sodium a un réseau orthorhombique à corps centré. Il y a deux molécules par maille et chaque molécule est contenue dans un plan $(\vec{b}, \vec{c})$.

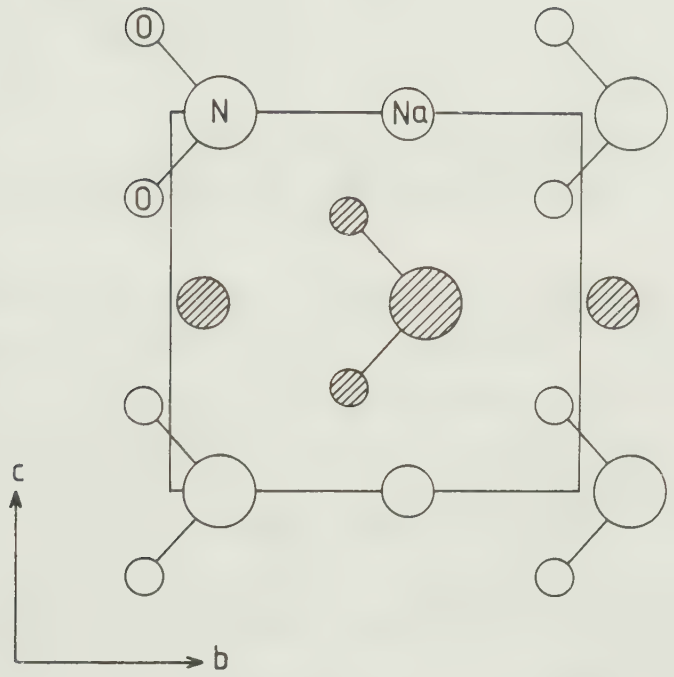
Dans la phase ferroélectrique, le groupe d'espace est Im2m ou C_{2v}^{2o}. La polarisation spontanée, dirigée suivant l'axe $\vec{b}$, provient de l'alignement des moments dipolaires permanents des ions NO_2^- le long de $\vec{b}$, qui s'accompagne d'un déplacement des ions Na^+ parallèlement à $\vec{b}$. La figure 4 montre la projection de la maille élémentaire sur le plan $(\vec{b}, \vec{c})$. Les paramètres du réseau à température ambiante sont a = 3,568 Å, b = 5,576 Å, c = 5,392 Å.

Dans la phase haute température, il apparaît un miroir orthogonal à $\vec{b}$: le groupe d'espace devient Immm ou D_{2h}^{25}. Des mesures de facteur de structure, effectuées par Kay et al (13) par diffraction des neutrons, ont permis de préciser la nature du désordre dans cette phase : il s'agit d'un désordre de position les moments dipolaires des molécules ayant deux orientations possibles : ils sont soit parallèles à $\vec{b}$, soit antiparallèles à $\vec{b}$ (fig 4) et la probabilité pour un moment dipolaire d'être parallèle à $\vec{b}$ (ou à $-\vec{b}$) est égale à 1/2.

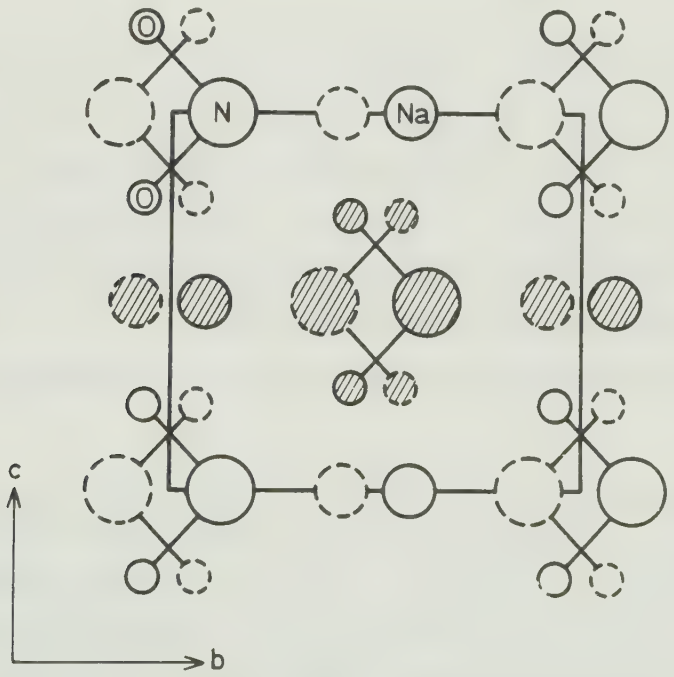
A des petites anomalies près (dont nous parlerons par la suite), les paramètres du réseau varient régulièrement et valent, à T = 200°C, : a = 3,697 Å, b = 5,692 Å, c = 5,345 Å. Les paramètres a et b augmentent avec la température, tandis que c diminue quand T croît.

b) Phase incommensurable

L'existence d'une phase intermédiaire a été révélée par des expériences de diffusion des rayons X (14,15). Des mesures de susceptibilité électrique ε_o (16) et de chaleur spécifique C_p (17) la mettent également en évidence.



Projection de la maille élémentaire sur le plan ($\vec{b}$, $\vec{c}$) dans la phase ferroélectrique. Tous les moments dipolaires sont parallèles à l'axe $\vec{b}$. Les atomes hachurés sont dans un plan de cote 1/2.



Projection de la maille élémentaire sur le plan ($\vec{b}$, $\vec{c}$), dans la phase désordonnée. Chaque moment dipolaire est parallèle à $\vec{b}$ (molécule dessinée en traits pleins), ou antiparallèle à $\vec{b}$ (molécule dessinée en pointillés). Ce désordre de position entraîne l'apparition d'un miroir orthogonal à $\vec{b}$.

Cette phase se traduit par l'apparition, dans les diagrammes de rayons X, de satellites repérés par rapport aux taches de Bragg par le vecteur $\pm\vec{q}$, avec $\vec{q} = \delta\vec{a}^*$, δ variant lentement et continûment avec la température entre deux valeurs proches de 1/8 et 1/10 (fig 5).

b.1. Nature de la modulation

Deux modèles ont été proposés pour décrire la modulation :

- celui de Tanisaki (14) est un modèle de structure en microdomaines. Tanisaki considère que les moments dipolaires d'une couche $(\vec{b}, \vec{c})$ ont tous même orientation ; il existe donc deux types de couches, correspondant aux deux orientations possibles d'un moment dipolaire (parallèle ou antiparallèle à $\vec{b}$). Plusieurs couches successives de même type constituent un microdomaine. Pour Tanisaki, l'apparition des satellites est due à une répartition périodique des deux types de microdomaines le long de $\vec{a}$, la période étant a/δ (fig 6) ;
- Yamada (15) remarque que, dans un tel modèle de domaines ferroélectriques en antiphase, des satellites d'ordre 3 d'intensité $I_3 = I_1/9$ (I_1 étant l'intensité des satellites d'ordre 1) devraient apparaître. Pour rendre compte de l'absence de ces satellites d'ordre 3, Yamada propose un autre modèle pour lequel il existe dans chaque couche $(\vec{b}, \vec{c})$ un ordre local tel que le moment dipolaire total des couches $(\vec{b}, \vec{c})$ varie sinusoïdalement le long de $\vec{a}$, le vecteur d'onde de la sinusoïde étant le vecteur $\vec{q}$. Ceci revient à dire que la probabilité d'occupation d'une position d'équilibre (parallèle ou antiparallèle à $\vec{b}$) est une fonction sinusoïdale de période $(1/\delta)\vec{a}$.

Le modèle généralement adopté dans la littérature est celui de Yamada.

Remarquons que, dans ces deux modèles, le cristal est considéré comme un système d'Ising : une variable d'Ising $S(\vec{\ell}) = \pm 1$ est attribuée à la maille ℓ suivant que son moment dipolaire est parallèle à $\vec{b}$ ou antiparallèle à $\vec{b}$. $NaNO_2$ correspond alors au cas limite d'une modulation de type "composition" (l'autre cas limite étant la modulation de type displacive) : cela signifie que l'apparition

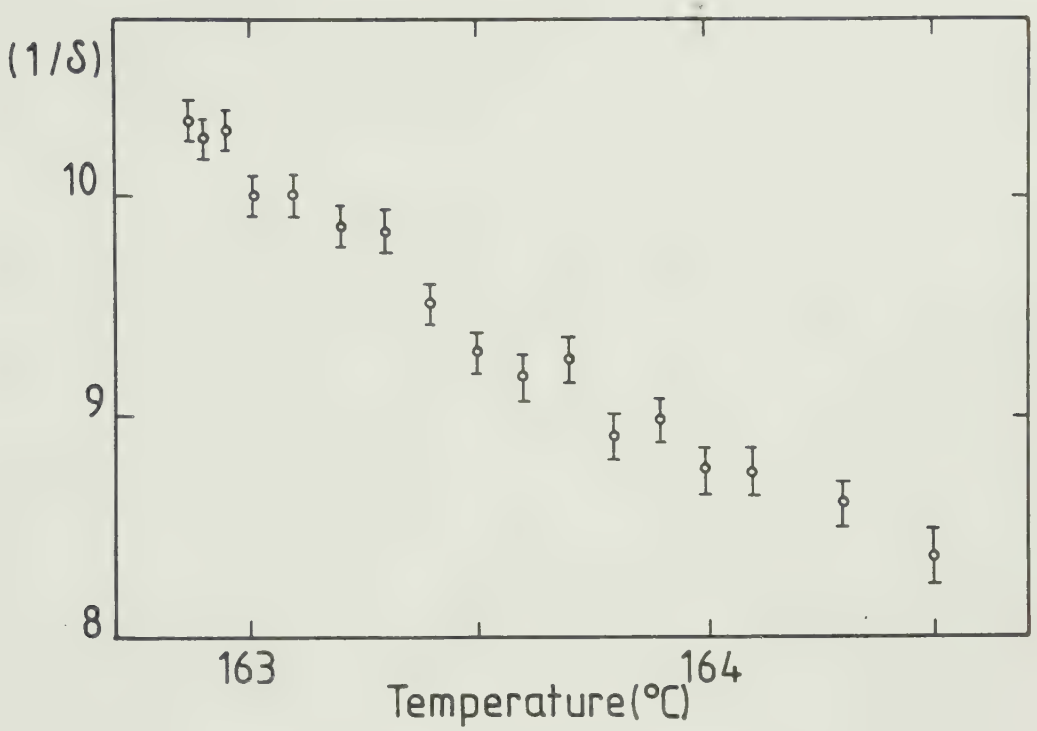


Fig 5 - Variation, en fonction de la température, de la période de modulation (la période est exprimée ici en nombre de mailles).

(Hoshino et Motegi, (8)).

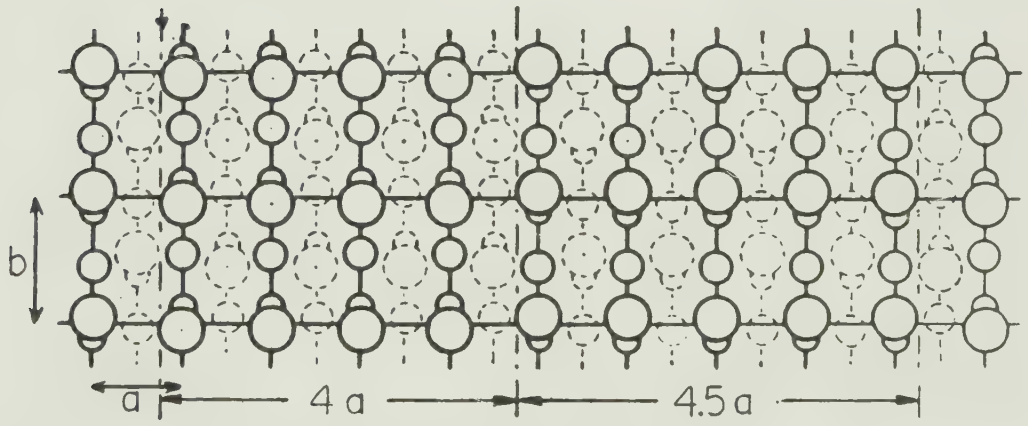


Fig 6 - Projection du cristal sur le plan $(\vec{a},\vec{b})$, dans le cas d'un modèle de structure en microdomaines.

(Tanisaki, (14)).

de la phase modulée est due uniquement à une mise en ordre des moments dipolaires, qui peuvent prendre seulement 2 valeurs : $+\vec{p}$ ou $-\vec{p}$ ($\vec{p}$ parallèle à $\vec{b}$).

Cependant, certains auteurs envisagent un modèle mixte dans lequel une modulation de type displacive vient se superposer à la modulation de type "composition". En effet, les calculs de facteur de structure effectués par Böhm dans le cadre du modèle d'Ising (c'est-à-dire dans le cas limite de la modulation de type "composition") conduisent à un facteur $R = \Sigma \; ||F_o| - |F_c|| \; / \; \Sigma \; |F_o|$ égal à 0,18 pour les satellites (F_o et F_c représentent respectivement les facteurs de structure observés et calculés) (19). Kucharczyk et al (20) constatent que le facteur R est amélioré si l'on ajoute une onde de déplacement de type acoustique à la modulation de la polarisation moyenne $p(\vec{\ell}) = \langle S(\vec{\ell}) \rangle$ (la moyenne est prise ici sur un plan $(\vec{b}, \vec{c})$). Ceci revient à considérer que les atomes de chaque cellule unité sont déplacés globalement dans la direction $\vec{b}$, ce déplacement variant sinusoïdalement le long de la direction $\vec{a}$, avec la même période $(1/\delta)\vec{a}$ que la fonction $p(\vec{\ell})$ (fig 7).

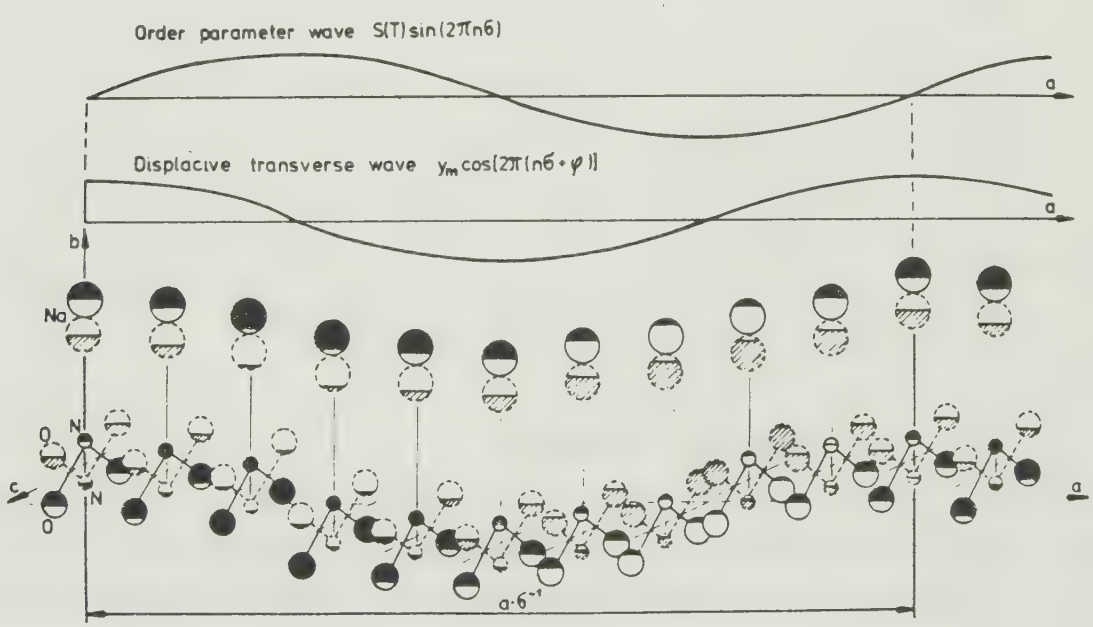


Fig 7 - Schématisation du modèle mixte proposé par Kucharczyk (20).

La probabilité d'occupation de la position d'équilibre parallèle à $\vec{b}$ (ou antiparallèle à $\vec{b}$) est représentée par les parties noires (ou hachurées, respectivement).

A la modulation de ces probabilités d'occupation s'ajoute une onde de déplacement transverse de type acoustique.

b.2. Mécanisme microscopique de l'apparition de la phase incommensurable

Yamada Y. et Yamada T. (21) ont montré que si l'interaction électrostatique entre dipôles intervenait seule, il apparaîtrait une onde de polarisation de vecteur d'onde $\vec{a}^*/5$, provenant de la compétition entre forces ferroélectriques et antiferroélectriques entre moments dipolaires voisins. Pour expliquer la valeur observée du vecteur d'onde (comprise entre $\vec{a}^*/8$ et $\vec{a}^*/10$), ils ont fait l'étude de l'intensité diffusée en dehors des taches de Bragg, dans la phase désordonnée, au voisinage de la transition. Ils en ont conclu qu'il existe, en plus des forces électrostatiques, des forces d'interaction à courte distance entre dipôles voisins, dont l'origine serait l'interaction répulsive de Pauli et la formation de liaisons de covalence entre l'atome d'azote et un atome d'oxygène de deux molécules voisines. L'apparition de la phase incommensurable résulte alors de la compétition entre cette interaction à courte portée et l'interaction électrostatique.

Une expression explicite de l'interaction supplémentaire à courte portée est donnée par K. Ehrhardt et K. Michel (22) dans une étude microscopique de la dynamique dans la phase désordonnée. Ces auteurs considèrent qu'il existe un couplage bilinéaire entre le mouvement de réorientation de grande amplitude des ions NO_2^- (que nous décrirons dans la suite), et les déplacements des ions Na^+ et des centres de masse des ions NO_2^-, induits par le mouvement de réorientation (ce couplage étant analogue au couplage translation-rotation dans les cristaux moléculaires). Ehrhardt et Michel montrent que ce couplage bilinéaire conduit à une interaction effective entre les ions NO_2^-, médiatisée par le réseau, qui s'ajoute à l'interaction dipolaire.

b.3. Travaux théoriques

Plusieurs théories phénoménologiques ont été proposées pour décrire la transition incommensurable dans le nitrite de sodium. Le principal problème posé par ce composé est le suivant : du fait que la phase basse température est ferroélectrique, c'est-à-dire que le vecteur d'onde de lock-in est au centre de la zone de Brillouin ($\vec{q}_o = 0$), il est impossible de construire un invariant de Lifchitz, couplant bilinéairement les composantes du paramètre d'ordre à leurs dérivées spatiales. Levanyuk et Sannikov (23)

résolvent ce problème en considérant qu'il existe, dans le développement de l'énergie libre, un terme (appelé invariant de type Lifchitz) de la forme : $\eta \frac{\partial \xi}{\partial x} - \xi \frac{\partial \eta}{\partial x}$. Dans cette expression, η représente le paramètre d'ordre qui décrit la transition incommensurable, et ξ est une coordonnée généralisée, relative à un mode qui se transforme suivant une représentation irréductible du groupe de symétrie D_{2h}, différente de la représentation irréductible associée au paramètre d'ordre. Levanyuk et Sannikov ont montré que la présence d'un tel terme en gradient linéaire permet une transition continue vers une phase incommensurable.

Deux autres théories phénoménologiques, différentes quant à la construction du terme en gradient, ont été proposées par Aizu (24) et par Ishibashi et Shiba (25). Nous ne les exposerons pas ici.

Pour finir ce paragraphe, nous allons rappeler brièvement le travail théorique de Heine et Mc Connell (26). Ces auteurs suggèrent qu'il existe dans la phase incommensurable deux "modes" de distorsion :

- un "mode" principal constitué par l'onde de polarisation $\underline{p}(\vec{r}) = \psi_q \cos qx$,
- et un mode secondaire qui représente un cisaillement de la cellule unité : $\varepsilon_{xy}(\vec{r}) = \varphi_q \sin qx$ (et qui s'interprète également comme une onde acoustique se propageant le long de $\vec{a}$ et correspondant à des déplacements parallèles à $\vec{b}$).

Ces deux modes sont associés à des représentations irréductibles différentes du groupe D_{2h} (groupe de symétrie de la phase haute température). Dans la phase incommensurable, le groupe de symétrie du cristal est celui du vecteur d'onde $\vec{q} = (q,0,0)$, c'est-à-dire 2mm. Les deux modes se transforment alors suivant la même représentation, ce qui rend possible un couplage entre l'onde de polarisation et l'onde de déplacement. Ce couplage se traduit par l'existence, dans le développement de l'énergie libre, d'un terme de la forme $q\, \psi_q\, \varphi_q$. On remarque que ce terme peut être considéré comme la transformée de Fourier de l'invariant de type Lifchitz $\eta \frac{\partial \xi}{\partial x} - \xi \frac{\partial \eta}{\partial x}$ proposé par Levanyuk et Sannikov.

c) Transition ordre-désordre

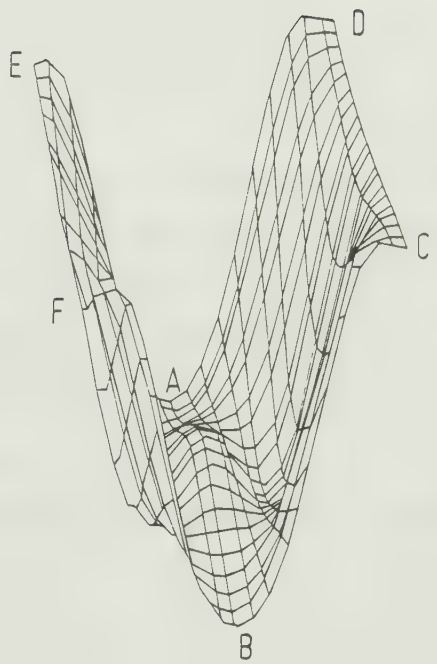
Nous nous intéressons maintenant aux travaux concernant le mécanisme de la transition incommensurable. Il est communément admis dans la littérature que cette transition correspond à une mise en ordre des moments dipolaires, induite par un mouvement collectif de réorientation des dipôles entre les deux positions d'équilibre $+\vec{p}$ et $-\vec{p}$. Notons pour commencer que, par le calcul du potentiel d'un ion NO_2^- entouré par les 6 ions Na^+ voisins, K. Ehrhardt et K. Michel (22) ont montré que le passage d'une position d'équilibre à l'autre se fait essèntiellement par une rotation des ions NO_2^- autour de l'axe $\vec{c}$, à laquelle s'ajoute un petit basculement de l'axe oxygène-oxygène par rapport à la direction $\vec{c}$. Ceci est représenté sur la figure 8. Par ailleurs, les calculs de dynamique moléculaire effectués par Klein et al (27) conduisent au même résultat.

Dans le but de préciser la nature de la transition, deux travaux importants ont été effectués : d'une part, l'étude des courbes de dispersion de phonons par Sakuraï et al (28) et d'autre part une étude très complète du mécanisme de la relaxation diélectrique, par Hatta et al (29). Nous exposons brièvement ces deux études.

- Sakurai et al ont mesuré la fréquence des modes normaux de vibration du cristal, en fonction de la température, dans la phase désordonnée. Ils ont trouvé que les branches de phonons ne présentent aucune anomalie à basse fréquence quand on s'approche de la transition. Ils en déduisent que la transition incommensurable n'a pas son origine dans un mode mou de vibration décrivant les petits déplacements des atomes. Ce résultat est en accord avec les mesures de réflectivité infra-rouge (30).

- Les travaux de Hatta et al comportent une étude des variations de la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ avec la température. Les résultats sont compatibles avec un modèle de type relaxationnel, tel celui proposé par Suzuki et Kubo (31) pour un système d'Ising. Pour un tel modèle, la susceptibilité dynamique est donnée par $\chi(\vec{q},\omega) = \frac{\chi(\vec{q}, o)}{1 + i\omega\tau(\vec{q})}$. Le temps de relaxation $\tau(\vec{q})$, qui caractérise les fluctuations corrélées de vecteur

FIGURE 8



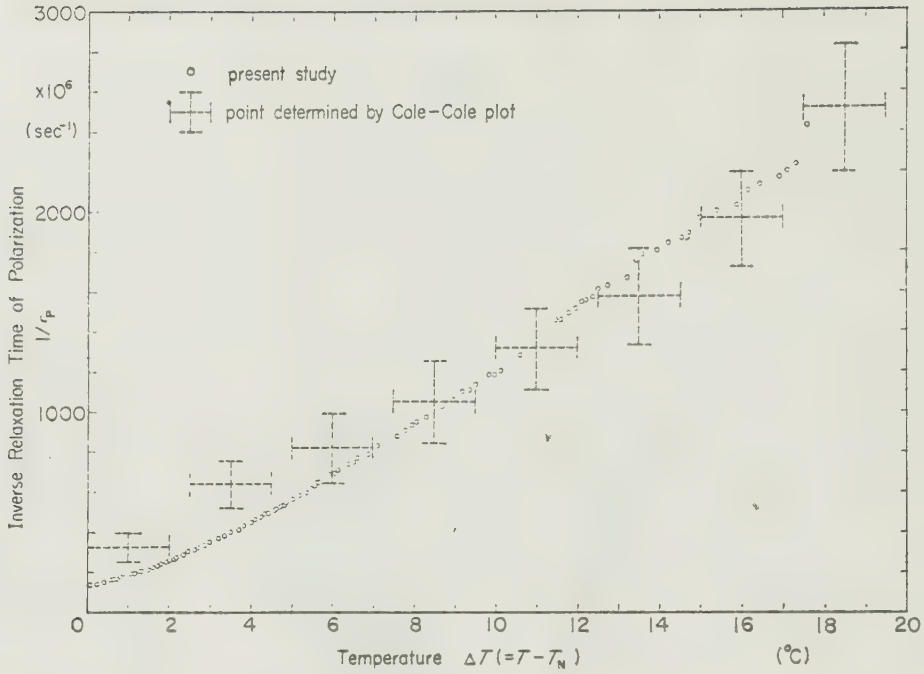
Ce diagramme représente le potentiel d'un ion NO_2^- entouré par les six ions Na^+ voisins, en fonction des valeurs prises par le couple (ψ, φ). ψ est l'angle entre l'axe cristallographique $\vec{c}$ et l'axe oxygène-oxygène et φ représente la rotation de l'ion NO_2^- autour de cet axe O-O.

Aux points A à F, les valeurs prises par (ψ, φ) sont respectivement : (0, 0) ; (0, 180) ; (90, 180) ; (90, 0) ; (-90, 0) ; (-90, 180),en degrés.

On observe sur ce diagramme que l'énergie potentielle est minimale si, au cours de la réorientation de l'ion NO_2^- de la position d'équilibre où son moment dipolaire est parallèle à $\vec{b}$ (point A:φ = 0,ψ = 0),à la position d'équilibre où son moment dipolaire est antiparallèle à $\vec{b}$ (point B: φ = 180, ψ = 0), l'angle ψ varie en fonction de φ. Cette variation de ψ traduit un basculement de l'axe O-O par rapport à la direction $\vec{c}$.

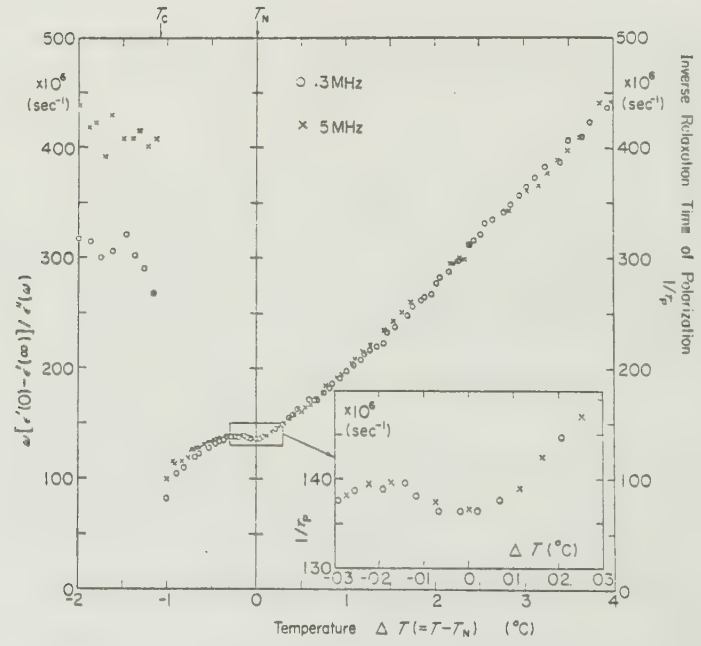
(K. Ehrhardt et K. Michel, (22)).

FIGURES 9



Variation, en fonction de la température, de l'inverse du temps de relaxation τ_p de la polarisation, dans la phase désordonnée (T_N est ici la température de la transition désordonnée-incommensurable).

Les cercles représentent les valeurs de $1/\tau_p$ obtenues à partir de la mesure de la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la constante diélectrique complexe, à 3 MHz. (Hatta, (29)).



Cette figure représente la variation de $1/\tau_p$ au voisinage des transitions . Les cercles (croix) correspondent respectivement aux valeurs de $1/\tau_p$ obtenues à partir de la mesure de $\varepsilon''(\omega)$ à 3 MHz (5MHz). (Hatta, (29)).

d'onde $\vec{q}$, est proportionnel à la susceptibilité statique $\chi(\vec{q}, o)$ et s'écrit $\tau(\vec{q}) = \frac{kT}{kT + J(\vec{q})} \tau_o$. Dans cette expression, $J(\vec{q})$ décrit l'énergie d'interaction entre dipôles et τ_o est le temps de relaxation d'un moment dipolaire dans un système sans interaction. Les mesures de constante diélectrique permettent d'accéder au temps de relaxation $\tau(\vec{q} = 0)$ de la polarisation (fig 9). D'après Hatta, le comportement de $\tau(\vec{q} = 0)$ dans la phase désordonnée, au voisinage de la transition incommensurable, s'exprime par : $\tau(\vec{q} = 0) = 2,4 \times 10^{-8} (T - T'_c)^{-1,3}$ secondes (où T'_c est légèrement inférieure à la température de Curie : $T'_c = T_c - 1,3$ K).

Cette variation avec la température de $\tau(\vec{q} = 0)$ traduit le ralentissement du mouvement de réorientation des dipôles à la transition. On remarque que le modèle type Suzuki et Kubo conduit à un temps de relaxation de la polarisation proportionnel à $1/T-T_c$ et doit donc être raffiné pour décrire correctement la variation de $\tau(\vec{q} = 0)$.

d) Excitations spécifiques de la phase incommensurable

Nous rappelons ici qu'une propriété remarquable des phases incommensurables est la possibilité, pour la modulation, de glisser sur le réseau le long de sa propre direction, sans dépenser d'énergie. Un tel glissement, dont le résultat est de modifier la phase de la modulation, correspond à une excitation collective du système. Ce nouveau mode a été discuté pour la première fois par Overhauser (32) et appelé phason. Il existe une autre excitation spécifique de la phase incommensurable qui se traduit par une oscillation de l'amplitude de la modulation, d'où son nom d'amplitudon.

Hatta et al (33) ont cherché à décrire ces deux modes (phason et amplitudon) dans le cas du nitrite de sodium. En particulier, ils ont étendu au cas d'un système ordre-désordre les résultats de Bruce et Cowley (34) concernant le couplage entre modes acoustiques et modes d'amplitude pour un système displacif, et ils ont décrit l'influence de ce couplage sur la variation avec la fréquence du coefficient d'atténuation des ondes ultrasonores. La mesure de ce coefficient d'atténuation leur a alors permis d'accéder au temps de relaxation relatif à l'amplitudon. Les résultats donnent un ralentissement critique

du mode d'amplitude quand on s'approche de la température T_o de la transition désordonnée-incommensurable. Aucune information relative au phason n'a pu être obtenue, étant donné l'absence de couplage entre modes de phase et modes acoustiques.

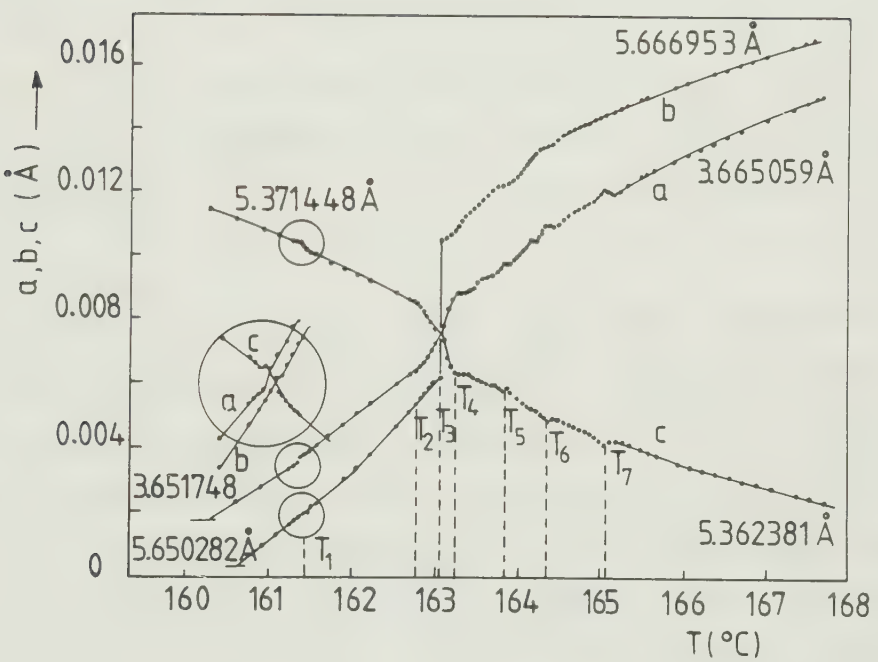
e) Autres travaux

Nous citerons d'abord les expériences de résonance quadrupolaire nucléaire, effectuées par Aleksandrova et al sur ^{14}N (35) et par Buchheit et al sur ^{23}Na (36), qui sont bien interprétées si l'on considère que, dans tout le domaine d'existence de la phase incommensurable, le système est décrit par une onde plane de polarisation, de la forme $P = P_o \cos\vec{q}.\vec{r}$.

Notre attention a été retenue par deux autres travaux qui concernent l'existence éventuelle de transitions de phase supplémentaires :

- il s'agit en premier lieu des expériences de diffusion de rayons X par Hoshino et al (18). Ces auteurs déduisent de leur travail l'existence d'une quatrième phase, stable au-dessous de T_c dans un domaine de température de l'ordre de 0,3 K, cette nouvelle phase étant ferroélectrique et modulée ;
- par ailleurs, l'étude de la dépendance en température des paramètres du réseau cristallin, par Kucharczyk et al (37), montre, en plus des anomalies correspondant aux transitions à T_o et T_c, cinq anomalies pour des températures voisines de T_o et T_c : deux dans la phase ferroélectrique (la plus proche de T_c correspondant peut-être à la transition à T_c - 0,3 K observée par Hoshino et Motegi), une dans la phase incommensurable et deux au-dessus de T_o (fig 10). Ces différentes anomalies nous ont conduits à rechercher de nouvelles transitions de phase ; en particulier, celle observée dans la phase incommensurable a été pour nous une motivation pour la recherche d'anomalies sur le vecteur d'onde de la modulation (chapitre III, 3°, a).

FIGURE 10



Variation, en fonction de la température, des paramètres a, b et c du réseau cristallin.

La température T_3 (à laquelle le paramètre b subit une discontinuité), correspond à la transition ferroélectrique-incommensurable : $T_3 = T_c$.

La transition incommensurable-désordonnée a lieu à la température $T_6 = T_o$.

(Kucharczyk et al, (37)).

5°/ - DEROULEMENT DE CE TRAVAIL

Le but de notre étude est d'apporter des informations supplémentaires sur le comportement du système dans la phase modulée et sur les fluctuations critiques associées à la transition incommensurable.

== Dans un premier temps (chapitre III, 1° et 2°), nous avons fait des expériences de diffusion des rayons X, afin de localiser les satellites ainsi que la diffusion diffuse dans la phase incommensurable, et de préciser les effets prétransitionnels dans la phase désordonnée.

== Nous avons ensuite cherché à déterminer avec une très grande précision la variation avec la température du vecteur d'onde de la modulation (chapitre III, 3°, a) : la méthode adaptée à une telle étude est la diffusion élastique des neutrons.

== La dernière partie du travail (chapitre IV) a porté sur l'étude de la dynamique du système, la technique utilisée étant la diffusion inélastique des neutrons. Cette partie comporte d'une part l'analyse en fréquence des différentes diffusions observées sur les clichés de rayons X et d'autre part une étude fine des courbes de dispersion de phonons, dans le but de déceler d'éventuels couplages entre les mouvements de réorientation des dipôles et les modes de vibration des atomes.

Nous allons commencer par exposer un autre travail un peu annexe : il s'agit de mesures d'analyse thermique différentielle (ATD) et de calorimétrie différentielle (CDS) qui ont été faites dans le but de savoir s'il existe d'autres transitions de phase voisines des deux transitions connues, comme le suggèrent les travaux de Kucharczyk et al (37) et ceux de Hoshino et Motegi (18).

Tous les échantillons de nitrite de sodium sur lesquels nous avons travaillé sont des monocristaux qui nous ont été fournis par Monsieur le Professeur J.P. Chapelle (SDTM, Orsay).

6°/ - MESURES THERMIQUES

a) Nous avons fait l'analyse thermique différentielle de $NaNO_2$, entre - 170°C et 230°C. Mises à part les transitions à T_c et T_o, aucune anomalie n'a été observée. La figure 11 montre le thermogramme obtenu dans l'intervalle de température [155°C, 172°C]. Le profil de la courbe indique que les transitions à T_c et T_o sont respectivement du premier et du deuxième ordre. La transition de phase supplémentaire à $T = T_c - 0,3°C$ trouvée par Hoshino et Motegi (18) ainsi que les anomalies observées par Kucharczyk et al (37) sur les paramètres cristallins, n'apparaissent pas ici.

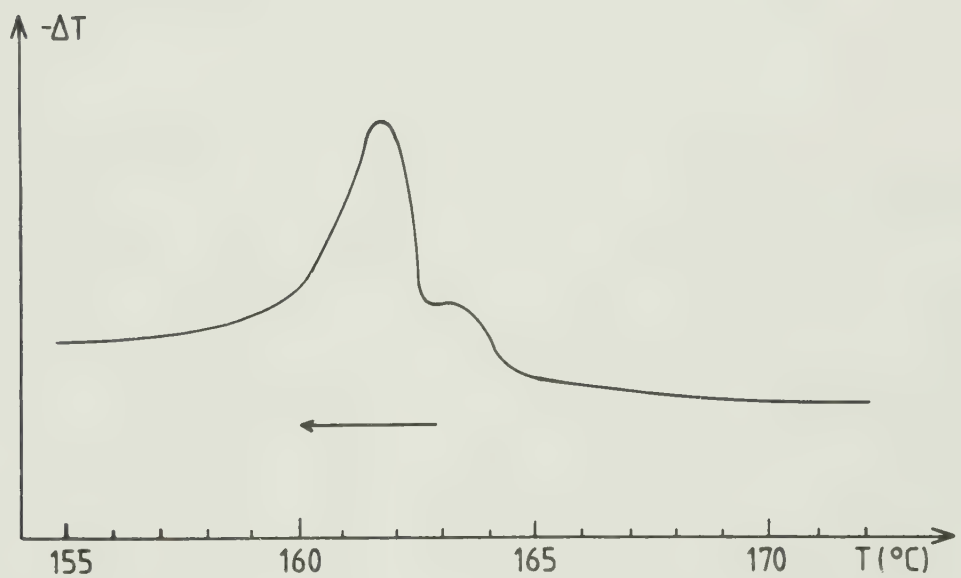
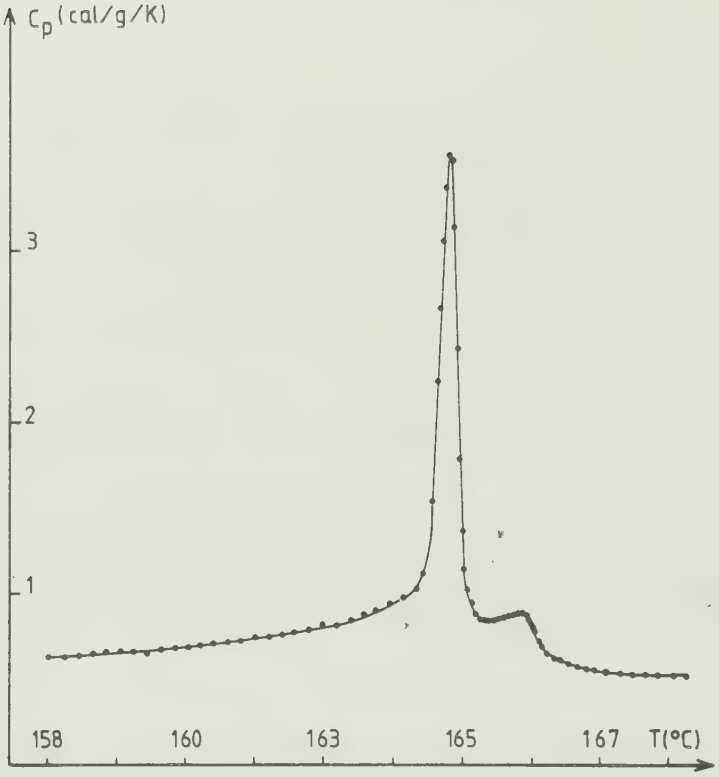


Fig 11 - Thermogramme effectué à température décroissante.

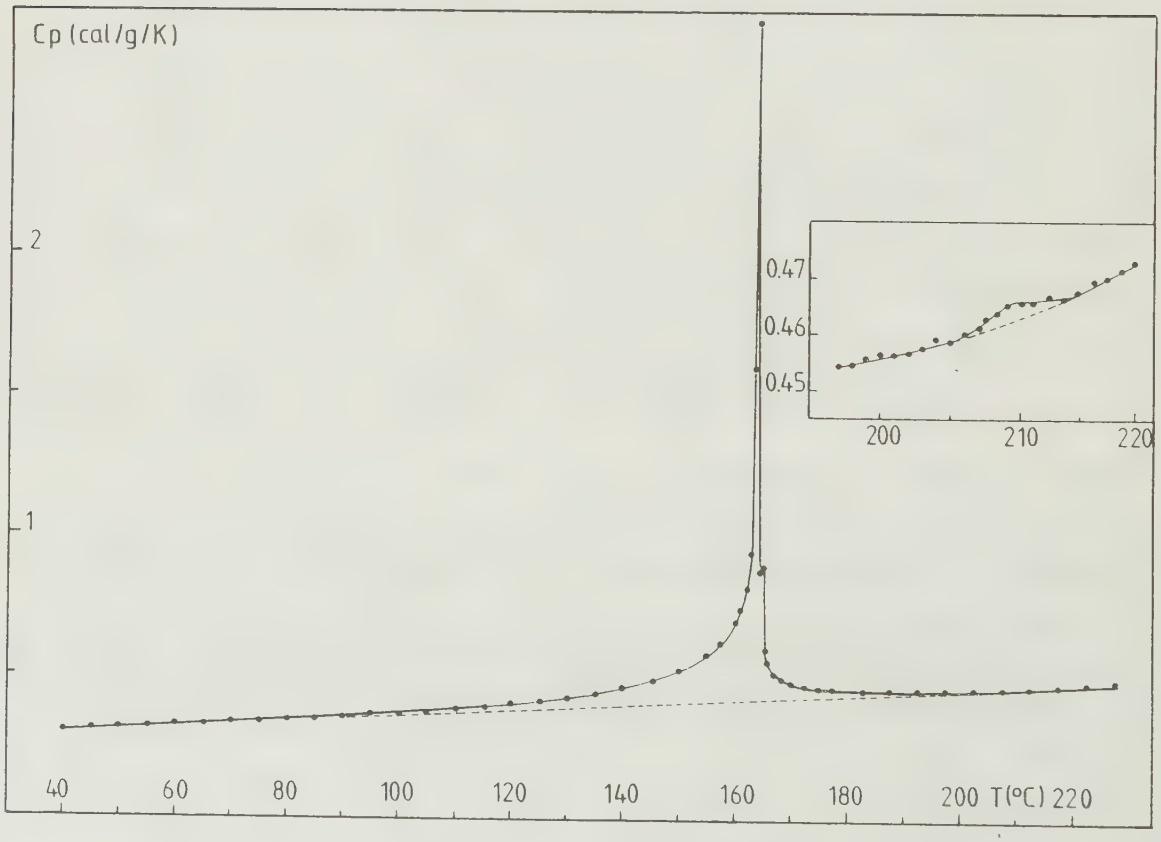
b) Les expériences de calorimétrie différentielle ont été effectuées au Collège de France, sur l'instrument Perkin-Elmer DSC-2. Les résultats sont présentés sur les figures 12. Ils sont compatibles avec les mesures faites par Sakiyama et al (17).

Sur la figure 12(a), qui montre la variation de la chaleur spécifique C_p de $NaNO_2$ en fonction de la température, entre 158°C et 168°C, on observe deux pics, associés respectivement aux

12 (a)



12 (b)



Figures 12 - Variation, en fonction de la température, de la chaleur spécifique C_p de $NaNO_2$.

Vitesses de chauffage : 0,62°C/min (a) et 1,15°C/min (b).

transitions ferroélectrique-incommensurable et incommensurable-désordonnée. On remarque que le deuxième pic (situé au voisinage de T_o) n'a pas le profil attendu pour une transition du deuxième ordre. Ceci est probablement dû à l'existence d'importantes fluctuations. En effet, on observe sur la figure 12 (b) que, lorsque la température croît, la chaleur spécifique mesurée dévie par rapport à la chaleur spécifique "normale" (représentée par la courbe en pointillés), à partir d'une température de l'ordre de 90°C. Puis, les deux courbes se rejoignent pour T ~ 210°C. Il est probable que cette déviation, dans le domaine de température [90°C, 210°C], est la manifestation des fluctuations.

Comme en ATD, aucune anomalie supplémentaire n'a été observée au voisinage des deux transitions connues. Compte-tenu de la précision des mesures, on peut dire que, s'il existe dans cette région une anomalie de la chaleur spécifique, la variation ΔC_p correspondante est inférieure à 0,01 cal/g/K. Par contre, aux alentours de 210°C, il apparaît une très légère anomalie dans la courbe $C_p(T)$ (fig 12(b)), qui est peut-être à rapprocher de l'anomalie dans les coefficients d'expansion thermique, à 207°C, observée par Maruyama et al (38), ainsi que du comportement anormal, vers 220°C, de la diffusion diffuse des rayons X (Canut et Mendiola, (39)). Pour tous ces auteurs, une telle anomalie provient du fait que, à partir d'une température de l'ordre de 210°C, la rotation des ions NO_2^- devient complètement libre.

En conclusion de ce paragraphe, nous dirons qu'aux anomalies observées par Hoshino et Motegi d'une part, Kucharczyk et al d'autre part, ne correspond aucune anomalie thermique. Par ailleurs, le système est le siège de fluctuations, dont le caractère statique ou dynamique sera étudié dans la suite.

REFERENCES

1) JOHANSSON C.M. et LINDE J.O. : Ann. Phys. 25, 1 (1936).
2) AXE J.D. : "Incommensurate structural phase transformations",Proc. Conf. Neutron Scattering Gatlinburg, Tennessee (1976) et références citées.
3) DE WOLFF P.M. : Acta Cryst. A 30, 777 (1974) et A 33, 493 (1977).
DE WOLFF P.M., JANSSEN T. et JANNER A. : Acta Cryst. A 37, 625 (1981).
JANNER A., JANSSEN T. : Phys. Rev. B 15, 643 (1977).
4) TOLEDANO J.C. : CNET Echo des Recherches. "Les phases incommensurables"(1981).
5) SHAPIRO S.M., COWLEY R.A., COX D.E., EIBSCHUTZ M. et GUGGENHEIM H.J. : Proc. Conf. Neutron Scattering, Gatlinburg, Tennessee (1976) édité par R.M.Moon.
6) BERNARD L., CURRAT R., DELAMOYE P., HUBERT S. et R. de KOUCHKOVSKY : en préparation.
7) CAILLEAU H., MOUSSA F. et MONS J. : Sol. St. Comm. 31, 521 (1979).
8) MOUDDEN A.H., DENOYER F. et LAMBERT M. : J. de Physique, 39, 1323 (1978).
MOUDDEN A.H., DENOYER F., LAMBERT M. et FITZGERALD W. : Sol. St. Com. 32, 933 (1979).
DENOYER F., MOUDDEN A.H., BELLAMY A., CURRAT R., VETTIER C. et LAMBERT M. : C.R. Acad. Sc. Paris T 292, II 13 (1981).
9) IIZUMI M., AXE J.D., SHIRANE G. et SHIMAOKA K. : Phys. Rev. B 15, 4392 (1977).
10) LANDAU L. et LIFSHITZ E. : Physique Statistique, Ed. Mir. Moscou (1967).
11) IIZUMI M. et GESI K. : Sol. St. Comm. 22, 37 (1977).
12) AUBRY S. : "The Devil's stair case transformation in incommensurate lattice". Seminar on the "Riemann problem, spectral theory and complete integrability" , édité par D.G. Chusnovsky, lecture Notes in Mathematics (1980).
13) KAY M.I., FRAZER B.C. et UEDA R. : Acta Cryst. 15, 506 (1962).
14) TANISAKI S.: J. Phys. Soc. Japan 16, 579 (1961) et 28, 1181 (1963).
15) YAMADA Y., SHIBUYA I. et HOSHINO S. : J. Phys. Soc. Japan 18, 1594 (1963).
16) TAKAGI Y. et GESI K. : J. Phys. Soc. Japan 19, 142 (1964).
HAMANO K. : J. Phys. Soc. Japan, 19, 945 (1964).
17) SAKIYAMA S., KIMOTO A. et SEKI S. : J. Phys. Soc. Japan 20, 2180 (1965).
18) HOSHINO A. et MOTEGI H. : Japan J. Appl. Phys. 6, 708 (1967).
19) BÖHM H. : Z. Kristallogr., 148, 207 (1978).
20) KUCHARCZYK D., PIETRASKO A. et LUKASZEWICZ K. : Ferroelectrics, 21, 445 (1978).

21) YAMADA Y. et YAMADA T. : J. Phys. Soc. Japan 21, 2167 (1966).

22) EHRHARDT K.D. et MICHEL K.H. : Z. Physik B, 41, 329 (1981).
MICHEL K.H. : Phys. Rev. B 24, 3998 (1981).

23) LEVANYUK A.P. et SANNIKOV D.G. : Sov. Phys. Solid State 18, 1122 (1964).

24) AIZU K. : J. Phys. Soc. Japan, 44, 230 (1978).

25) ISHIBASHI Y. et SHIBA H. : J. Phys. Soc. Japan 45, 409 (1978).

26) HEINE V. et Lc CONNELL J.D.C. : Phys. Rev. Lett. 46, 1092 (1980).

27) KLEIN M.L. et Mc DONALD I.R. : à paraître.
KLEIN M.L., Mc DONALD I.R. et OZAKI Y. : soumis à Phys. Rev. Lett.

28) SAKURAÏ J.,COWLEY J.A. et DOLLING G. : J. Phys. Soc. Japan 28, 1426 (1970).

29) HATTA I., SAKUDO T. et SAWADA S. : J. Phys. Soc. Japan, 21, 1612 (1966).
YAMADA Y. et FUJII Y. : J. Phys. Soc. Japan, 21, 1613 (1966).
HATTA I. : J. Phys. Soc. Japan, 24, 1043 (1968).
YAMADA Y., FUJII Y. et HATTA I. : J. Phys. Soc. Japan, 24, 1053 (1968).
HATTA I. : J. Phys. Soc. Japan 28, 1266 (1970).

30) VOGT H. et HAPP H. : Phys. Stat. Sol. 16, 711 (1966).
AXE J.D. : Phys. Rev. 167, 573 (1968).
BARNOSKI M.K. et BALLANTYNE J.M. : Phys. Rev. 174, 946 (1968).

31) SUZUKI M. et KUBO R. : J. Phys. Soc. Japan, 24, 51 (1968).

32) OVERHAUSER A.W. : Phys. Rev. B 3, 3173 (1971).

33) HATTA I., HANAMI M. et HAMANO K. : J. Phys. Soc. Japan, 48, 160 (1980).

34) BRUCE A.D. et COWLEY R.A. : J. Phys. C, 11, 3609 (1978).

35) ALEKSANDROVA I.P.,BLINC R., TOPIC B., ZUMER S. et RIGAMONTI A. : Phys. Stat. Sol. (a) 61, 95 (1980).

36) BUCHHEIT W., HERTH G. et PETERSSON J. : Sol. St. Comm. 40, 411 (1981).

37) KUCHARCZYK D., PIETRASKO A. et LUKASZEWICZ K. : Phys. Stat. Sol (a) 37, 287 (1976).

38) MARUYAMA N. et SAWADA S. : J. Phys. Soc. Japan 20, 811 (1965).

39) CANUT M.L. et MENDIOLA J. : Phys. Stat. Sol. 5, 313 (1964).

40) COWLEY R.A. et BRUCE A.D. : J. Phys. C 11, 3577 (1978).
BRUCE A.D., COWLEY R.A. et MURRAY A.F. : J. Phys. C 11, 3591 (1978).

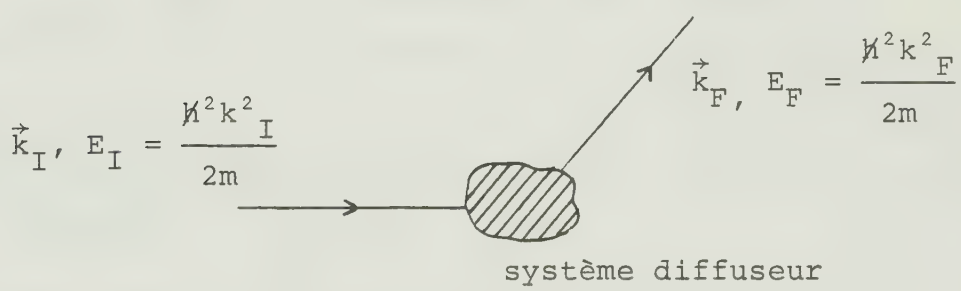
C H A P I T R E II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1°/ - GENERALITES SUR LES EXPERIENCES DE DIFFUSION

a/ Expression de la fonction de diffusion

On considère une particule incidente quelconque, de vecteur d'onde $\vec{k}_I$ et d'énergie E_I, qui arrive sur le système diffuseur à étudier (par exemple, un échantillon monocristallin). Dans une direction donnée, la particule est diffusée avec le vecteur d'onde $\vec{k}_F$ et l'énergie E_F. Le schéma de diffusion est le suivant :



Les transferts de moment et d'énergie sont définis par :

$$\vec{Q} = \vec{k}_F - \vec{k}_I \quad \text{(appelé aussi vecteur de diffusion)}$$

$$\hbar\omega = E_F - E_I$$

Le cas $\hbar\omega < 0$ correspond à la création d'une excitation du système tandis que le cas $\hbar\omega > 0$ correspond à l'annihilation d'une excitation.

Dans l'approximation de Born, on montre que la section efficace différentielle de diffusion, par unité d'angle solide et d'énergie ($E = \hbar\omega$), s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_F}{k_I}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda\sigma} P_\lambda P_\sigma \{ \sum_{\lambda'\sigma'} |\langle k_F\sigma'\lambda'|V(\vec{r})|k_I\sigma\lambda\rangle|^2 \, \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \}$$

où $V(\vec{r})$ représente le potentiel d'interaction de la particule avec le système diffuseur ; les indices σ et σ' désignent respectivement l'état initial et final de la cible, d'énergies E_λ et $E_{\lambda'}$; enfin, P_λ et P_σ sont les probabilités de trouver la cible dans l'état initial λ et la particule incidente dans l'état de spin σ.

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_F}{k_I} \frac{1}{2\pi} S(\vec{Q}, \omega)$$

où $S(\vec{Q}, \omega)$, appelée fonction de diffusion, est la transformée de Fourier, dans l'espace et le temps, de la fonction de corrélation $G(\vec{r}, t)$ de la densité $\rho(\vec{r}, t)$ des centres diffuseurs :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \, e^{i\omega t} \int d_3r \, G(\vec{r}, t) \, e^{i\vec{Q}.\vec{r}}$$

avec $G(\vec{r}, t) = \int \langle \rho^+(\vec{r}', 0) \, \rho(\vec{r} + \vec{r}', t) \rangle \, d_3r'$, la moyenne étant effectuée sur tous les états thermodynamiques.

C'est la fonction $S(\vec{Q},\omega)$ que l'on mesure lors d'une expérience de diffusion. On a ainsi accès à la densité des particules constituant le système diffuseur, et aux fluctuations dans l'espace et le temps de cette densité.

b/ Ordres de grandeur

Les photons X et les neutrons thermiques ont des longueurs d'onde de l'ordre de 1 Å, c'est-à-dire comparables aux distances interatomiques. Il s'ensuit que la diffusion des rayons X et celle des neutrons permettent de la même façon l'étude des corrélations spatiales densité-densité dans le cristal.

En revanche, l'énergie d'un photon X de longueur d'onde $\lambda = 1$ Å est donnée par : $E = \hbar\omega = \hbar \frac{c}{\lambda} \sim 10^3$eV, alors que l'énergie de vibration des atomes dans le réseau cristallin est de l'ordre de 10^{-2}eV. La diffusion des rayons X ne permet donc pas une analyse en fréquence des fluctuations de densité. Par contre, l'énergie d'un neutron thermique de longueur d'onde $\lambda = 1$ Å est donnée par $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 \sim 10^{-1}$eV. Il s'ensuit que la diffusion inélastique des neutrons est adaptée à l'étude des corrélations temporelles densité-densité.

Nous allons maintenant expliciter la fonction $S(\vec{Q},\omega)$ dans les deux cas de la diffusion des rayons X et de la diffusion des neutrons.

2°/ - DIFFUSION DES RAYONS X

D'après ce qui précède, la grandeur physiquement mesurable dans une expérience de diffusion des rayons X est, pour un vecteur de diffusion $\vec{Q}$ donné, la section efficace différentielle totale, intégrée sur tous les transferts d'énergie $\hbar\omega$, c'est-à-dire :

$$I(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\vec{Q},\omega)\, d\omega = \int G(\vec{r},0)\, e^{i\vec{Q}.\vec{r}}\, d_3 r$$

On introduit le facteur de structure $F(\vec{Q})$ défini par $F(\vec{Q}) = \int \rho(\vec{r},0)\, e^{i\vec{Q}.\vec{r}}\, d_3 r$. L'expression de l'intensité totale diffusée est alors $I(\vec{Q}) = |F(\vec{Q})|^2$.

Dans le cas d'un cristal contenant plusieurs atomes par maille, on définit pour chaque atome de type k un facteur atomique de diffusion $f_k(\vec{Q})$, qui est le rapport entre l'amplitude de l'onde diffusée par un tel atome et celle de l'onde diffusée par un électron. Le facteur de structure $F(\vec{Q})$ prend la forme :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{\ell,k} f_k(\vec{Q})\ e^{i\vec{Q}.\vec{R}_{\ell k}}$$

où $\vec{R}_{\ell k}$ désigne la position de l'atome de type k dans la maille ℓ

$$\vec{R}_{\ell k} = \vec{\ell} + \vec{r}_k + \vec{u}_k$$

$\vec{\ell}$ est un vecteur repérant la maille ℓ, $\vec{r}_k$ représente la position moyenne de l'atome de type k par rapport à l'origine de la maille et $\vec{u}_k$ représente les fluctuations de position de cet atome autour de sa position moyenne.

L'expression de $I(\vec{Q})$ devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_{\substack{\ell k \\ \ell' k'}} f_k(\vec{Q})\ f_{k'}(\vec{Q})\ e^{i\vec{Q}.(\vec{R}_{\ell k} - \vec{R}_{\ell' k'})}$$

Partant de cette expression, nous nous intéressons maintenant à la répartition en fonction de $\vec{Q}$ de l'intensité $I(\vec{Q})$, d'abord dans le cas d'une structure périodique parfaite ($\vec{u}_k = 0$) et ensuite dans le cas où l'on tient compte des déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre.

a/ Cas d'une structure périodique parfaite

C'est le cas d'une structure non modulée, où l'on néglige les fluctuations de position des atomes, qui sont donc aux noeuds du réseau cristallin. $I(\vec{Q})$ est ici l'intensité élastique, et son expression est :

$$I(\vec{Q}) = N^2 \left| \sum_k f_k\ e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k} \right|^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} - \vec{G})$$

(N est le nombre de mailles dans le cristal)

avec $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ où $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ est la base du réseau réciproque

L'intensité est localisée sur les noeuds du réseau réciproque, dits noeuds de Bragg.

b/ Cas d'un cristal soumis à des fluctuations statiques ou dynamiques

De manière générale, on peut mettre l'intensité totale $I(\vec{Q})$ sous la forme :

$$I(\vec{Q}) = |\langle F(\vec{Q})\rangle|^2 + \{\langle|F(\vec{Q})|^2\rangle - |\langle F(\vec{Q})\rangle|^2\} \qquad [1]$$

Le premier terme représente l'intensité diffractée aux noeuds du réseau réciproque :

$$I_o(\vec{Q}) = |\langle F(\vec{Q})\rangle|^2 = N^2 \left|\sum_k e^{-W_k} f_k e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k}\right|^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} - \vec{G})$$

$e^{-W_k} = \langle e^{i\vec{Q}.\vec{u}_k}\rangle$ est un facteur d'atténuation dû aux fluctuations.

L'intensité perdue dans les taches de Bragg (qui se traduit par le facteur e^{-W_k}) se retrouve dans le deuxième terme de l'expression [1]. Les fluctuations, aussi bien statiques que dynamiques, ont donc pour effet de produire, en dehors des taches de Bragg, de la diffusion, appelée diffusion diffuse, dont l'intensité est beaucoup plus faible que celle des taches de Bragg.

Dans le cas général où les fluctuations de position des différents atomes ne sont pas correlées, l'intensité diffuse $I_d(\vec{Q}) = \langle|F(\vec{Q})|^2\rangle - |\langle F(\vec{Q})\rangle|^2$ est répartie uniformément sur tout le réseau réciproque.

Si, par contre, il existe dans le cristal des fluctuations statiques présentant un certain ordre local, $I_d(\vec{Q})$ se concentre dans des régions privilégiées de l'espace réciproque.

De même, les fluctuations dynamiques correspondant à l'agitation thermique sont responsables d'une répartition non uniforme de l'intensité diffuse. On montre en effet que $I_d(\vec{Q})$ est concentrée aux points $\vec{Q} = \vec{q} + \vec{G}$ ($\vec{G}$: vecteur du réseau réciproque), tels que $\vec{q}$ est un vecteur d'onde pour lequel un mode de vibration des atomes a une fréquence $\omega_j(\vec{q})$ faible. Nous ne développons pas les calculs de $I_d(\vec{Q})$ relatifs à cette situation.

Enfin, dans le cas particulier d'un cristal subissant une transition de phase induite par un "mode mou", il apparaît également,

quand on s'approche de la transition, de l'intensité diffuse là où les fréquences des courbes de dispersion sont faibles.

Nous donnons maintenant l'expression de l'intensité totale $I(\vec{Q})$ dans le cas qui nous intéresse ici d'un cristal présentant une phase modulée.

c/ Cas d'une structure modulée

Nous traitons les deux cas extrêmes utilisés dans la description des isolants incommensurables :

- le cas d'une modulation displacive,
- le cas d'une modulation de type composition (équivalent au cas ordre-désordre).

c.1. - Modulation de type displacive

Si le cristal est le siège d'une onde de déplacement sinusoïdale, de vecteur d'onde $\vec{q}$, la position de l'atome de type k de la maille ℓ est repérée par :

$$\vec{R}_{\ell k} = \vec{\ell} + \vec{r}_k + \vec{u}_k \sin(\vec{q}.\vec{\ell} + \varphi_k)$$

Le facteur de structure $F(\vec{Q}) = \sum_{\ell k} f_k \, e^{i\vec{Q}.\vec{R}_{\ell k}} =$

$\sum_{\ell k} f_k \, e^{i\vec{Q}.(\vec{\ell} + \vec{r}_k + \vec{u}_k \sin(\vec{q}.\vec{\ell} + \varphi_k))}$ se met alors sous la forme :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} F_n(\vec{Q}) \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} + n\vec{q} - \vec{G})$$

avec

$$F_n(\vec{Q}) = N \sum_k f_k \, J_n(\vec{Q}.\vec{u}_k) \, e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k} \, e^{in\varphi_k}$$

où J_n est la fonction de Bessel d'ordre n.

Il apparaît donc :

- d'une part, des taches principales constituant le réseau moyen, d'intensité $I_o(\vec{G}) = |F_o(\vec{G})|^2 = N^2 \left| \sum_k f_k \, e^{-W_k} \, e^{i\vec{G}.\vec{r}_k} \right|^2$;

- d'autre part, des taches satellites repérées par rapport aux noeuds de Bragg par le vecteur $n\vec{q}$, dont l'intensité est $I_n(\vec{G} - n\vec{q}) = |F_n(\vec{G} - n\vec{q})|^2$.

Lorsque les déplacements $\vec{u}_k$ sont petits, on peut écrire : $J_n(\vec{Q}.\vec{u}_k) \sim (\vec{Q}.\vec{u}_k)^n$. Il en résulte, pour l'intensité des harmoniques de diffraction d'ordre n :

$$I_n(\vec{Q}) = N^2 \left|\sum_k (\vec{Q}.\vec{u}_k\, e^{i\varphi_k})^n f_k\, e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k}\right|^2 \quad \text{où} \quad \vec{Q} = \vec{G} - n\vec{q}$$

$I_n(\vec{Q})$ est en $(\vec{Q}.\vec{u}_k)^{2n}$. Par suite, si la modulation est purement sinusoïdale, seuls les satellites d'ordre 1 seront en général observés. Les satellites d'ordre supérieur pourront cependant devenir visibles si la composante de $\vec{Q}$ parallèle aux déplacements atomiques est grande.

c.2. - Modulation de type composition

Nous étudions ici la répartition de l'intensité $I(\vec{Q})$ dans le cas particulier d'un cristal pour lequel l'apparition de la phase modulée correspond à une mise en ordre de moments dipolaires.

Si l'on attribue à chaque maille ℓ une variable d'Ising $S(\vec{\ell}) = \pm 1$, on peut écrire $\vec{R}_{\ell k} = \vec{\ell} + \vec{r}_k + \vec{u}_k\, S(\vec{\ell})$. On en déduit l'expression du facteur de structure : $F(\vec{Q}) = \sum_\ell (A(\vec{Q}) + iS(\vec{\ell})B(\vec{Q}))\, e^{i\vec{Q}.\vec{\ell}}$ avec $A(\vec{Q}) = \sum_f f_k\, e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k} \cos(\vec{Q}.\vec{u}_k)$ et $B(\vec{Q}) = \sum_k f_k\, e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k} \sin(\vec{Q}.\vec{u}_k)$.

La mise en ordre des moments dipolaires entraîne une modulation de la polarisation électrique moyenne $p(\vec{\ell}) = \langle S(\vec{\ell})\rangle$. La fonction $p(\vec{\ell})$ est périodique et peut se décomposer en série de Fourier de la façon suivante : $p(\vec{\ell}) = \sum_n a_n\, e^{in\vec{q}.\vec{\ell}}$. On peut alors donner l'expression de l'intensité diffractée :

$$I(\vec{Q}) = \langle |F(\vec{Q})|^2 \rangle = \left|\sum_\ell (A(\vec{Q}) + ip(\vec{\ell})\, B(\vec{Q}))\, e^{i\vec{Q}.\vec{\ell}}\right|^2$$

$$= N^2 |A(\vec{Q}) + ia_o B(\vec{Q})|^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}) + N^2 |B(\vec{Q})|^2 \sum_{n\neq 0} |a_n|^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} + n\vec{q} - \vec{G})$$

Ceci montre que les taches de Bragg d'intensité $N^2|A(\vec{G}) + ia_o B(\vec{G})|^2$, sont entourées par des réflexions satellites. A chaque harmonique d'ordre n de l'onde de polarisation $p(\vec{\ell})$ est associé un satellite dont la position est repérée par $\vec{G} - n\vec{q}$, et d'intensité $I_n = N^2 |a_n|^2 |B(\vec{G} - n\vec{q})|^2$. Examinons deux cas particuliers :

- si l'onde de polarisation est purement sinusoïdale, seul le coefficient a_1 est non nul. Il apparaît donc uniquement des satellites d'ordre 1. Expérimentalement, il est difficile de distinguer cette situation de celle où la modulation est de type displacive ;
- si $p(\vec{\ell})$ est une fonction en créneau (ce qui correspond, pour $NaNO_2$, au modèle de structure en domaines proposé par Tanisaki), les coefficients a_{2p} sont nuls et les coefficients a_{2p+1} sont proportionnels à $1/2p+1$. Dans ce cas, on observe seulement les satellites d'ordre impair. Si les déplacements $\vec{u}_k$ sont petits, le facteur $B(\vec{Q})$ est en Q^2. Il s'ensuit que l'intensité relative des deux satellites d'ordre 2p+1 et 2p+3 correspondant à la même tache de Bragg est $I_{2p+1}/I_{2p+3} = (2p + 3/2p + 1)^2$. En particulier, l'intensité des satellites d'ordre 3 est $I_3 = I_1/9$.

On note par ailleurs que si l'onde de polarisation présente des fluctuations statiques ou dynamiques, il apparaît en dehors des taches de Bragg de la diffusion diffuse, dont l'intensité $I_d(\vec{Q})$ est proportionnelle à $B(\vec{Q})$.

3°/ - DIFFUSION DES NEUTRONS

Le cristal étudié ici étant constitué d'atomes non magnétiques, seule intervient l'interaction nucléaire entre neutrons incidents et noyaux. Comme la dimension des noyaux ($\sim 10^{-13}$ cm) est très faible devant la longueur d'onde des neutrons ($\sim 10^{-8}$ cm), cette interaction peut être considérée comme ponctuelle. Le potentiel d'interaction du neutron incident avec les noyaux peut alors se mettre sous la forme : $V(\vec{r}) = \frac{2\pi}{m}\hbar^2 \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$ où $\vec{r}$ et $\vec{R}_i$ désignent respectivement les positions du neutron et du noyau diffuseur i. Les longueurs de diffusion b_i sont indépendantes du vecteu

de diffusion $\vec{Q}$. L'expression de la fonction de diffusion $S(\vec{Q},\omega)$ devient :

$$S(\vec{Q},\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} \sum_{ij} \langle b_i\, b_j\, e^{i\vec{Q}.\vec{R}_i(0)}\, e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_j(t)} \rangle$$

La longueur de diffusion b_i dépend de l'orientation relative des spins du neutron et du noyau et par ailleurs elle diffère d'un isotope à l'autre. Pour tenir compte du désordre isotopique et de l'orientation des spins, on définit, pour chaque type d'atomes une longueur de diffusion cohérente b et une longueur de diffusion incohérente b_{inc} par : $b = \langle b_i \rangle$, valeur moyenne de la longueur de diffusion et $b_{inc} = \langle b_i^2 \rangle - b^2$, écart quadratique moyen.

Dans le cas d'un système monoatomique, $S(\vec{Q},\omega)$ peut se mettre sous la forme :

$$S(\vec{Q},\omega) = b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} \sum_{ij} \langle e^{i\vec{Q}.\vec{R}_i(0)} e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_j(t)} \rangle + b_{inc}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} \sum_{i} \langle e^{i\vec{Q}.\vec{R}_i(0)} e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_i(t)} \rangle$$

Le premier terme donne l'intensité diffusée cohérente et le second terme l'intensité diffusée incohérente. L'information sur la dynamique du cristal est obtenue à partir de ce premier terme $S(\vec{Q},\omega)_{coh}$.

Dans le cas de $NaNO_2$, les sections efficaces de diffusion incohérente $4\pi b^2_{inc}$ pour Na, N et O sont faibles. Ainsi le second terme $S(\vec{Q},\omega)_{inc}$ n'est pas très important.

Dans une expérience de diffusion inélastique des neutrons, on atteint donc l'intensité diffusée cohérente, que l'on peut réécrire de la façon suivante :

$$I(\vec{Q},\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} \sum_{\substack{\ell k \\ \ell' k'}} b_k b_{k'} \langle e^{i\vec{Q}.\vec{R}_{\ell k}(o)}\, e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_{\ell' k'}(t)} \rangle$$

où $\vec{R}_{\ell k}$ désigne comme précédemment la position de l'atome de type k de la maille ℓ.

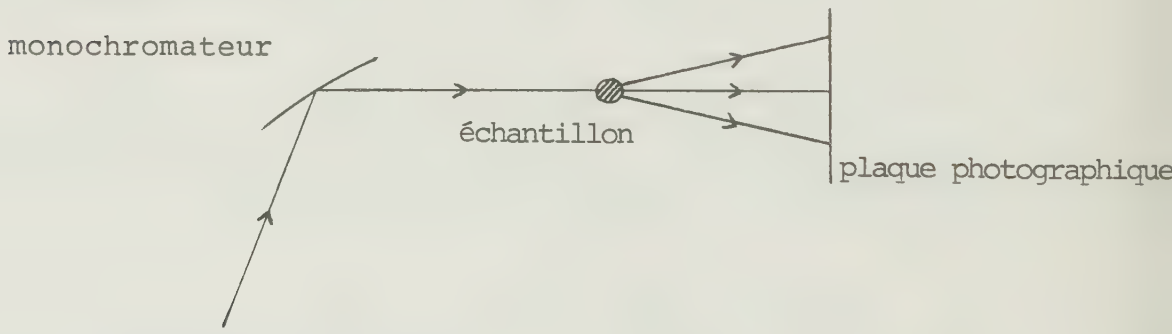
On peut montrer que cette expression est la somme d'un terme élastique $I_o(\vec{Q})$ qui donne la diffraction de Bragg, et de termes correspondant à des processus dans lesquels il y a création ou annihilation d'excitations du système.

Le premier terme $I_o(\vec{Q})$ est celui que l'on obtient dans une expérience de diffusion élastique des neutrons. En effet, la grandeur mesurée dans une telle expérience est $S(\vec{Q},\omega)$ pour $\omega = 0$, c'est à-dire $S(\vec{Q},0) = \int d_3r\ e^{i\vec{Q}.\vec{r}} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\vec{r},t)\ dt$. Il apparaît dans cette expression une moyenne, sur le temps, des corrélations. Le résultat obtenu dépend de la fonction de résolution de l'appareil utilisé : si la fréquence caractéristique de la résolution est grande devant la fréquence des fluctuations dynamiques, $S(\vec{Q},0)$ est proportionnel au carré du module du facteur de structure $F(\vec{Q})$ et donne donc accès à la densité à un instant donné $\rho(\vec{r},\ t = t_o)$. Dans ce cas, la diffusion élastique des neutrons est équivalente à la diffusion des rayons X. Par contre, si la fréquence caractéristique de la résolution est faible, la principale contribution à $S(\vec{Q},0)$ provient de la transformée de Fourier de la densité moyenne $\rho_o(\vec{r})$.

4°/ - APPAREILLAGE

a/ *Pour les expériences de diffusion des rayons X*

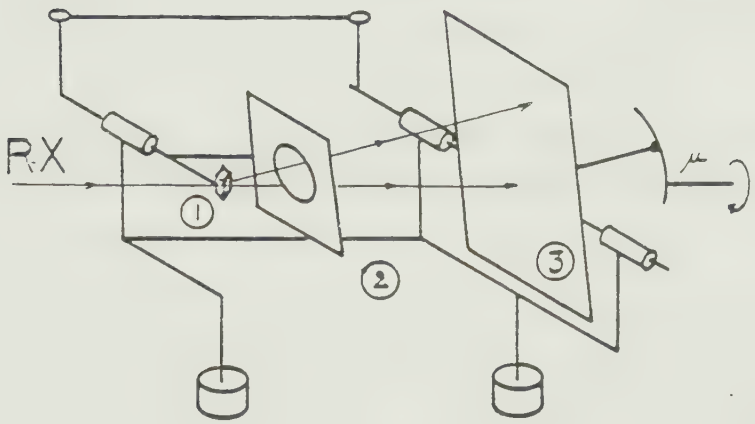
Nous rappelons que le schéma de principe est le suivant :



Le rayonnement monochromatique qui arrive sur l'échantillon est ici la raie caractéristique MoKα, de longueur d'onde $\lambda = 0{,}709$ Å sélectionnée à l'aide de la réflexion (002) d'un monochromateur en graphite pyrolithique.

Le dispositif que nous avons utilisé est une chambre de précession de Buerger, dont le principe est basé sur la précession

FIGURE 1

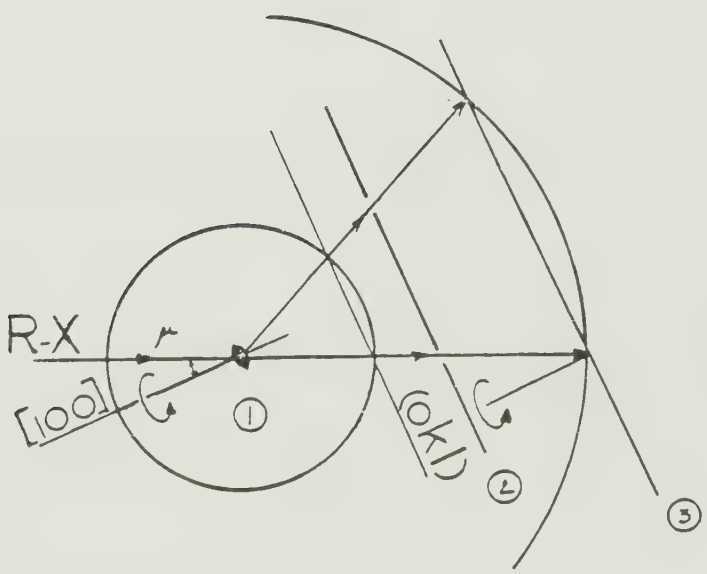


Chambre de précession de Buerger

(1) échantillon

(2) écran de sélection

(3) film



Exemple d'un enregistrement du plan réciproque (0kℓ).

La précession se fait autour de l'axe [100] (μ représente l'angle de précession).

simultanée du cristal et du film autour du faisceau incident (fig I
L'intérêt d'un tel dispositif est qu'il permet d'obtenir sur un fil
une image sans déformation d'un plan réciproque et donc de dépouil-
ler très facilement les clichés. Dans le but d'éliminer tout rayon-
nement diffusé ne provenant pas du plan réciproque étudié, un cache
circulaire précesse simultanément avec le cristal et le film.

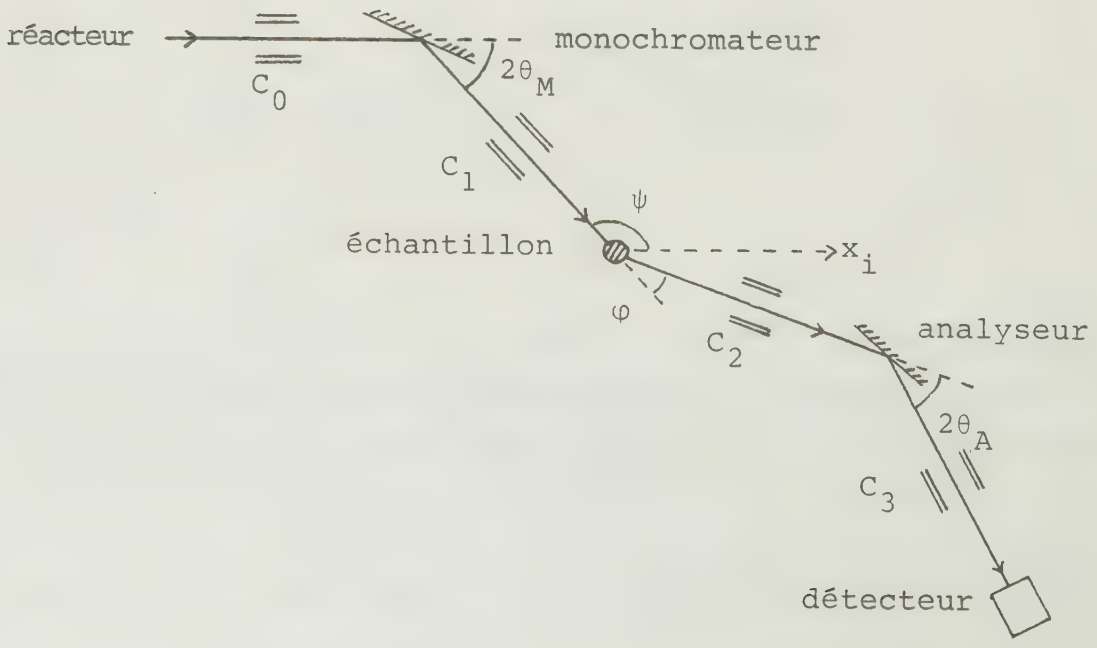
Pour chauffer le cristal, nous avons construit une canne soufflante, que nous avons adaptée sur la chambre de précession, de manière qu'elle suive le cristal dans son mouvement de précession (ceci dans le but d'améliorer les performances en température). Un jet d'air comprimé, dont le débit est particulièrement bien contrôlé, est délivré par la canne et maintenu à la température désirée grâce à une résistance chauffante reliée à une régulation "proportionnelle intégrale dérivée". Ce dispositif nous a permis d'obtenir une stabilité en température de l'ordre de ± 0.3°C.

b/ Pour les expériences de diffusion de neutrons

Les appareils utilisés sont trois spectromètres à 3 axes : IN2, IN3 et IN12, de l'I.L.L. à Grenoble.

b.1. - Description du montage

Le schéma de principe d'un spectromètre à 3 axes est le suivant :



Ce schéma est comparable à celui utilisé dans le cas de la diffusion des rayons X, mis à part que la plaque photographique est remplacée par un analyseur suivi d'un détecteur, permettant d'analyser en énergie le rayonnement diffusé.

La sélection du faisceau monochromatique qui arrive sur le cristal, ainsi que l'analyse des neutrons émergents, se font à l'aide de monocristaux.

Sur le schéma, C_o, C_1, C_2 et C_3 représentent des collimateurs, qui servent à définir les divergences angulaires horizontales. Ils sont constitués par des lames absorbantes parallèles et verticales.

A noter enfin que le monochromateur laisse passer les harmoniques λ_I/n (n : nombre entier) de la longueur d'onde incidente λ_I. Pour éviter la contamination par ces harmoniques, on utilise des filtres, tels que le filtre en béryllium (efficace pour des $\lambda_I > 4$ Å) ou le filtre en graphite (efficace pour les λ_I de l'ordre de 2,4 Å).

En ce qui concerne la source de neutrons, il s'agit, dans le cas des instruments IN2 et IN3, d'une source de neutrons thermalisés à la température ambiante. Les spectres correspondants se situent entre 0,9 Å et 4 Å pour IN2, et entre 1,5 Å et 2,1 Å pour IN3. Par contre, le spectromètre IN12 est installé sur le guide des neutrons froids, ce qui entraîne un déplacement du spectre : 2,6 Å $< \lambda_I <$ 6,8 Å. L'intérêt de cet appareil provient du fait que, en raison de ce déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde, il est possible de travailler avec une meilleure résolution en énergie et donc d'obtenir une meilleure analyse en fréquence.

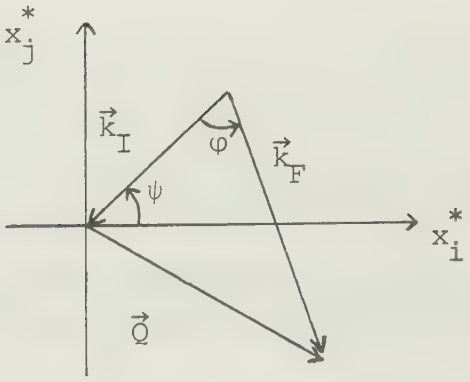
b.2. - Schéma de diffusion & description des mesures

Nous avons déjà vu (1°)a)) que les lois de conservation de l'énergie et du moment s'écrivent :

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k^2_I - k^2_F) = \hbar\omega$$

$$\vec{k}_I - \vec{k}_F = \vec{Q}$$

Le vecteur de diffusion $\vec{Q}$ ne peut donc évoluer que dans le plan horizontal du spectromètre.



x_i^* et x_j^* sont deux directions réciproques.

L'expérience consiste à se placer en un point donné $(\vec{Q},\omega)$ de l'espace réciproque et à mesurer la fonction de diffusion $S(\vec{Q},\omega)$. Ce point $(\vec{Q},\omega)$ correspond à une configuration donnée du spectromètre,définie par les angles θ_M, θ_A, φ et ψ. On peut effectuer deux types de mesures :

. soit des mesures à $\vec{Q}$ constant,

. soit des mesures à énergie constante.

b.3. - <u>Fonction de résolution d'un spectromètre à 3 axes</u>

La grandeur $I(\vec{Q}_o,\omega_o)$ mesurée au cours d'une expérience de diffusion de neutrons est en fait le produit de convolution de la fonction de diffusion $S(\vec{Q},\omega)$ et de la fonction de résolution de l'appareil $R(\vec{Q} - \vec{Q}_o, \omega - \omega_o, \vec{Q}_o, \omega_o)$, qui représente la probabilité de détecter un neutron participant à un processus $(\vec{Q},\omega)$, lorsque le spectromètre est positionné pour les valeurs $(\vec{Q}_o,\omega_o)$. Cette fonction dépend de la mosaïcité des cristaux (monochromateur, échantillon et analyseur) et des divergences angulaires des faisceaux.

L'expression de la fonction de résolution d'un spectromètre à 3 axes a été calculée pour la première fois par Cooper et Nathan. Nous ne la donnerons pas ici.

R E F E R E N C E S

- "Dynamics of solids and liquids by neutron scattering" édité par S.W. LOVESEY et T. SPRINGER, Springer-Verlag (1977).
- "Théorie et technique de la radiocristallographie", A. GUINIER, (Dunod, 1966).
- BUERGER, "The precession method", édité par J. WILEY (1964).
- COOPER M.J. et NATHANS R., Acta Cryst., 23, 357 (1967) et A 24, 481 (1968).
- DENOYER F., thèse d'état, Orsay, (1977).
- MOUDDEN A.H., thèse d'état, Orsay, (1980).

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS À LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET À LA DIFFUSION ÉLASTIQUE DES NEUTRONS - DISCUSSIONS.

1°/ - DESCRIPTION DES CLICHES DE RAYONS X

Nous rappelons que dans les phases haute et basse température le cristal est à corps centré. Cela entraîne la condition d'extinction : $h + k + \ell = 2n + 1$. Sachant que le vecteur d'onde de la modulation est parallèle à $\vec{a}^*$, nous avons étudié les familles de plans (001) et (010).

a) Phase désordonnée

Les photos de la figure 1 montrent la distribution des taches de Bragg dans les plans réciproques (hk0), (h0ℓ) et (h2ℓ), à des températures voisines de la température T_o de la transition vers la phase incommensurable.

Dans le plan (hk0) (fig 1(a)), on observe des traînées diffuses parallèles à l'axe $\vec{a}^*$, qui partent des taches de Bragg, à l'exception des taches (h00). Cette diffusion diffuse est inexistante dans le plan (h0ℓ) (fig 1(c)), très peu intense dans le plan (h1ℓ), mais s'observe bien dans le plan (h2ℓ) (fig 1(b)), où elle se présente encore sous forme de lignes diffuses partant des taches de Bragg et parallèles à $\vec{a}^*$.

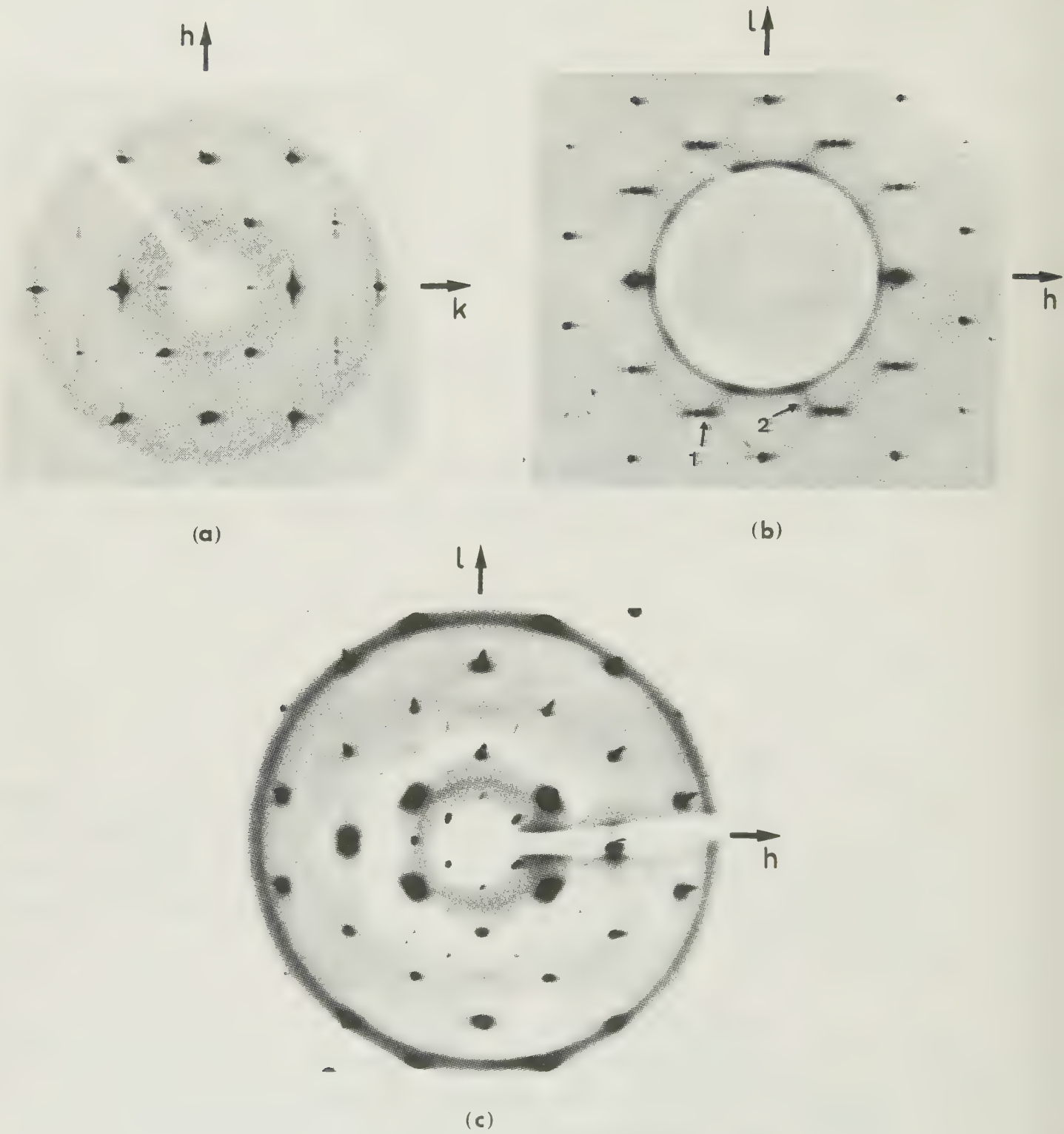


Fig 1 - Diagrammes de rayons X réalisés dans la phase désordonnée et représentant les plans réciproques (hk0) en (a), (h2ℓ) en (b) et (h0ℓ) en (c). Les températures correspondantes sont $T = T_o + 4°C$ pour (a) et (c) et $T = T_o + 0{,}5°C$ pour (b).

Deux types de diffusion diffuse ont été observés :

1. *traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$ (clichés a et b) qui n'apparaissent pas dans le plan (h0ℓ) (c) ;*
2. *traînées diffuses moins intenses joignant les précédentes, visibles dans le plan (h2ℓ) (b).*

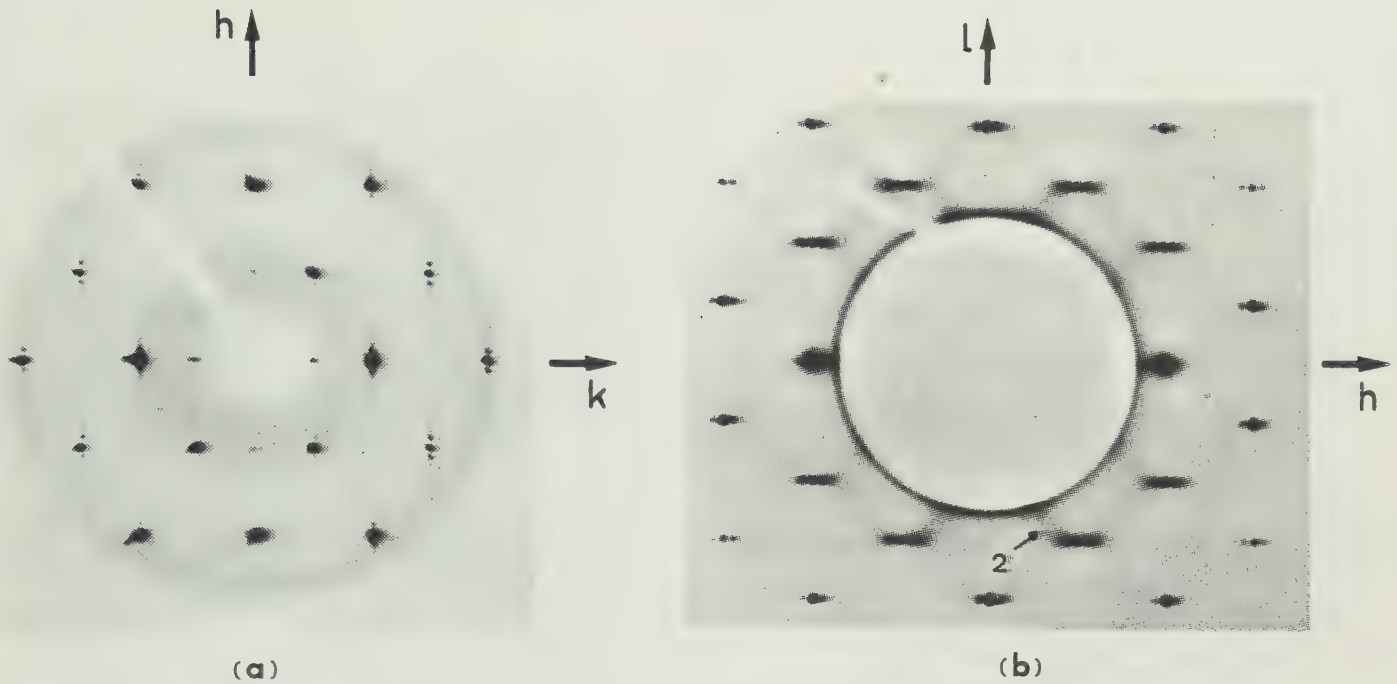


Fig 2 - Diagrammes de rayons X représentant les plans réciproques (hk0) en (a) et (h2ℓ) en (b), dans la phase incommensurable.
Dans le plan (h2ℓ) (b), on observe des lignes diffuses très peu intenses (indiquées par les flèches 2) qui joignent les satellites.

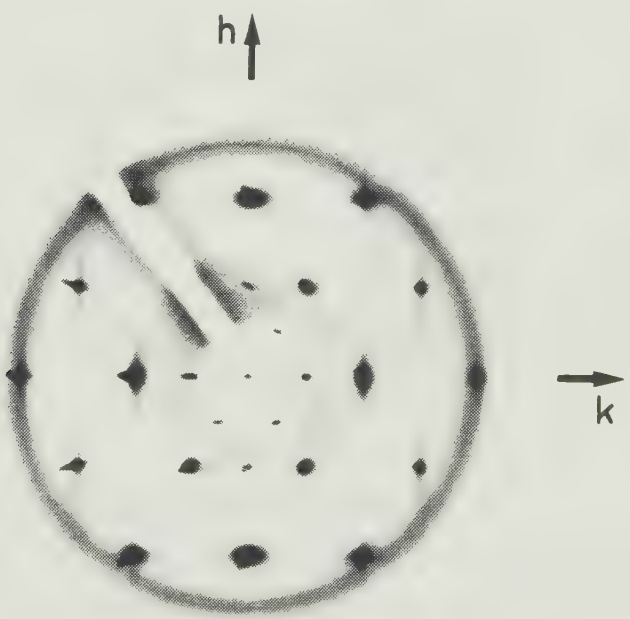


Fig 3 - Diagramme de rayons X réalisé dans la phase ferroélectrique à $T = T_c - 4°C$ et représentant le plan réciproque (hk0). Il subsiste dans cette phase des traînées diffuses parallèles à l'axe $\vec{a}^*$.

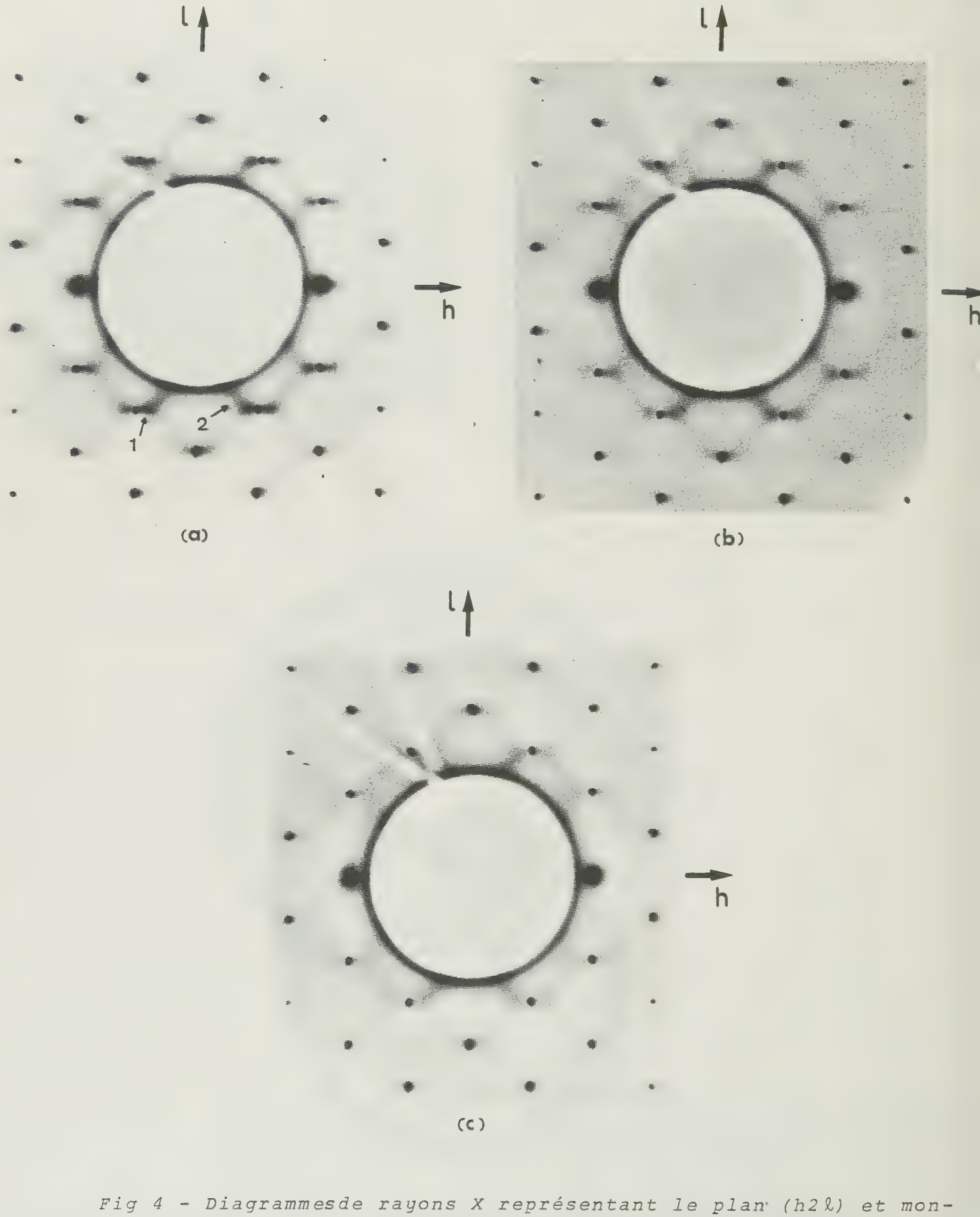


Fig 4 - Diagrammesde rayons X représentant le plan (h2ℓ) et montrant l'évolution avec la température des diffusions diffuses, dans la phase désordonnée.

Les clichés (a), (b) et (c) ont été réalisés respectivement aux températures : $T = T_o + 6°C$, $T = T_o + 20°C$ et $T = T_o + 40°C$.

b) Phase incommensurable

Quand on abaisse la température du cristal à partir de la phase désordonnée, l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$ augmente continûment jusqu'à la transition de phase (à $T = T_o$) où elle se condense en taches satellites. Chaque tache de Bragg, à l'exception des taches (h0ℓ), est alors entourée par une paire de satellites, dont les positions sont repérées par : $h \pm \delta$, k, ℓ avec $k \neq 0$. Les photos de la figure 2 montrent la distribution des satellites dans les plans réciproques (hk0) et (h2ℓ). Il est important de remarquer qu'il n'apparaît pas de satellites d'ordre supérieur à 1, même pour des temps de pose très élevés.

Par ailleurs, on observe, en plus des satellites, de la diffusion diffuse qui se présente, comme dans la phase paraélectrique, sous forme de traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$. De telles traînées sont encore faiblement visibles dans la phase ferroélectrique (fig 3) ; elles disparaissent quand la température diminue et ne sont plus observées à température ambiante.

Les observations ci-dessus correspondent bien au schéma classique d'une structure modulée : l'existence de la phase incommensurable se traduit par l'apparition de satellites dans les diagrammes de rayons X ; de plus, cette phase est annoncée par des effets précurseurs, caractérisés par la présence, dans la phase désordonnée, de diffusion diffuse (constituée ici par des traînées parallèles à $\vec{a}^*$). En fait, une étude plus approfondie des clichés obtenus dans le plan réciproque (h2ℓ) (fig 1(c) et 2(b)), a montré que la situation est beaucoup plus compliquée : nous avons mis en évidence, dans les phases incommensurable et désordonnée, un deuxième type inhabituel de diffusion diffuse, que nous allons maintenant analyser.

c) Diffusion diffuse de type 2

Dans la phase incommensurable (fig 2(b)), il s'agit de lignes diffuses joignant deux satellites repérés par $\vec{G} + \vec{q}_\delta$ et $\vec{G} + (\vec{a}^* \pm \vec{c}^*) - \vec{q}_\delta$ (où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque et $\vec{q}_\delta = \delta\vec{a}^*$ le vecteur d'onde de la modulation). Ces lignes diffuses existent encore dans la phase paraélectrique (fig 1(c)), où elles joignent les maximums de deux traînées dif-

fuses du premier type (nous appelons ainsi les traînées parallèles à $\vec{a}^*$, décrites précédemment au § a).

Les photos de la figure 4 montrent le plan réciproque (h2ℓ) dans la phase désordonnée, pour différentes températures. On observe que, juste au-dessus de la température T_o de la transition vers la phase incommensurable, les traînées diffuses de type 2 sont moins intenses que celles du type 1. Quand la température augmente, elles s'élargissent et leur intensité décroît, moins vite cependant que celle des traînées de type 1. Les lignes diffuses du deuxième type ont donc un comportement moins critique que les traînées parallèles à $\vec{a}^*$.

L'existence, dans l'espace réciproque, de telles lignes diffuses parallèles à la direction $(1 - 2\delta)\vec{a}^* + \vec{c}^*$ (où à la direction $(1 - 2\delta)\vec{a}^* - \vec{c}^*$) signifie qu'il existe dans le cristal un ordre local dans chaque plan orthogonal à la direction $(1 - 2\delta)\vec{a}^* + \vec{c}^*$ (ou à la direction $(1 - 2\delta)\vec{a}^* - \vec{c}^*$), et que le long de chacune de ces deux directions, les différents plans sont partiellement décorrelés entre eux. La mesure, à l'aide du microdensitomètre, de l'extension d'une traînée diffuse dans les directions orthogonales à celle de la traînée, permet d'obtenir un ordre de grandeur des longueurs caractéristiques de cet ordre local : on trouve que, dans un plan orthogonal à la direction $(1 - 2\delta)\vec{a}^* \pm \vec{c}^*$, les corrélations ont une longueur de l'ordre de 600 Å dans la direction $\vec{b}$, ce qui correspond à une centaine de cellules unités, et une longueur de l'ordre de 40 Å dans la direction orthogonale (ces résultats concernent la phase incommensurable). Notons qu'il est naturel que les corrélations soient fortes dans la direction $\vec{b}$, puisque les moments dipolaires sont parallèles à cet axe.

Enfin, dans le but de savoir si la diffusion diffuse de type 2 est liée à l'existence de la phase incommensurable, nous avons fait des clichés du plan réciproque (h2ℓ), dans la phase ferroélectrique, au voisinage de la transition d'accrochage. Ces clichés montrent qu'il existe encore de l'intensité diffusée entre les taches de Bragg, dans les directions (101) et $(10\bar{1})$, mais elle est beaucoup plus faible que dans les phases incommensurable et désordonnée, et elle disparaît quand la tempé

rature diminue. Par conséquent, il semble que la diffusion diffuse de type 2 soit en rapport avec l'apparition de la phase modulée.

Il n'a pas été possible de présenter ici des photos de la phase ferroélectrique, en raison du trop grand contraste entre taches de Bragg et diffusion diffuse.

2°/ - DISCUSSION DES DIFFERENTES OBSERVATIONS

L'observation des clichés de rayons X nous conduit dans un premier temps à faire plusieurs remarques concernant la nature de la modulation dans la phase incommensurable.

a) Nature de la modulation

Nous avons vu que le modèle communément utilisé dans la littérature pour décrire la phase modulée du nitrite de sodium est celui de Yamada (1). Nous rappelons que, dans ce modèle, le système est considéré comme étant de type ordre-désordre, et la modulation (dite de type "composition") est consituée par une onde de polarisation sinusoïdale. Le calcul de l'intensité diffusée dans une expérience de rayons X, dans le cas d'une telle onde de polarisation sinusoïdale (§II,2°)c-2), montre que le modèle de Yamada rend bien compte de l'absence, sur les diagrammes de rayons X, de satellites d'ordre supérieur à 1. Cependant, il est à noter que, dans le cas d'une modulation displacive sinusoïdale, seuls les satellites d'ordre 1 sont observables (§II,2°)c-1). Par suite, les résultats obtenus en diffusion de rayons X n'excluent pas l'existence d'une onde de déplacement sinusoïdale (nous rappelons à ce propos que Kucharczyk et al (2) font l'hypothèse qu'une telle onde displacive s'ajoute à la modulation de la polarisation). Seule une étude de la dynamique, par diffusion inélastique des neutrons, nous permettra de confirmer ou d'infirmer l'existence d'une modulation de type displacive. Une telle étude est exposée au chapitre IV.

Par ailleurs, une remarque au sujet de l'absence de satellites dans le plan (h0ℓ) s'impose. Nous avons vu au § II,2°) c-2 que, dans le cas où le système est décrit par un modèle d'Ising,

l'intensité des satellites et l'intensité diffuse $I_d(\vec{Q})$ sont proportionnelles au facteur $B(\vec{Q})$ (qui représente la partie imaginaire du facteur de forme moléculaire). Or, pour des raisons de symétrie, le facteur $B(\vec{Q})$ s'annule dans le cas de $NaNO_2$, si le vecteur de diffusion $\vec{Q}$ a une composante nulle sur $\vec{b}^*$. L'absence de satellites et de traînées diffuses au voisinage des taches de Bragg (h0ℓ) s'explique donc bien dans le cadre du modèle d'Ising. Notons encore ici que l'existence éventuelle d'une onde de déplacement est compatible avec l'absence de ces satellites et traînées diffuses, à condition que le déplacement correspondant soit dans la direction $\vec{b}$. En effet, l'intensité des satellites d'ordre 1 est en $(\vec{Q}.\vec{u})^2$ dans le cas displacif (§ II, 2°) c-1), et s'annule si le vecteur $\vec{Q}$ est orthogonal au déplacement des atomes.

Enfin, notre dernière remarque concerne le modèle de structure en microdomaines proposé par Tanisaki (3). Nous avons vu que, pour un tel modèle, on devrait observer des satellites d'ordre 3 d'intensité $I_3 = I_1/9$ où I_1 est l'intensité des satellites d'ordre 1 (cette relation a été établie au § II, 2°) c-2). C'est pourquoi l'absence sur les diagrammes de rayons X, de satellites d'ordre 3, a conduit Yamada à écarter le modèle de Tanisaki. Toutefois, ce modèle pourrait être repris en considération, à condition d'envisager des améliorations et de considérer que les parois (orthogonales à $\vec{a}$) qui séparent les domaines fluctuent. En effet, Axe (4) a montré que le rôle des fluctuations est d'atténuer sélectivement l'intensité des réflexions satellites par un facteur dit facteur Debye-Waller anormal (5). En particulier, l'intensité des satellites d'ordre supérieur à 1 peut être réduite en-dessous de la limite d'observabilité. A noter que, si de telles fluctuations existent, elles doivent avoir lieu essentiellement dans la direction $\vec{c}$ et non dans la direction $\vec{b}$, en raison de la force des interactions dipolaires dans cette direction.

Nous nous intéressons maintenant aux effets précurseurs de la transition désordonnée-incommensurable, c'est-à-dire à la diffusion diffuse de type 1 observée dans la phase désordonnée.

b) Effets précurseurs

La diffusion prétransitionnelle est constituée par les traînées parallèles à $\vec{a}^*$, dont l'intensité croît quand la température diminue jusqu'à T_o, puis se "condense" à T_o pour donner les satellites. Elle traduit les fluctuations critiques associées à la transition. Plusieurs auteurs (3,6-8) ont observé cette diffusion, mais ils ne décrivent pas les phénomènes qui en sont responsables. C'est pourquoi il nous a semblé nécessaire d'étudier ces phénomènes prétransitionnels, principalement dans le but de mieux connaître le mécanisme de la transition désordonnée-incommensurable.

Dans un premier temps, l'observation sur les clichés de rayons X, de la diffusion diffuse dans la phase désordonnée, permet de faire une description statique des effets précurseurs. Dans notre cas, cette diffusion est constituée par des traînées parallèles à $\vec{a}^*$, ce qui entraîne que les fluctuations spatiales ont un comportement anisotrope et que les longueurs de corrélation sont très différentes dans les 3 directions : en particulier, la faible longueur de corrélation dans la direction $\vec{a}$ traduit le fait qu'il y a peu de corrélations entre plans $(\vec{b},\vec{c})$. Dans le but de connaître l'ordre local existant dans un plan $(\vec{b},\vec{c})$, nous avons mesuré, à l'aide du microdensitomètre, l'extension des traînées diffuses dans les directions $\vec{b}$ et $\vec{c}$. En raison de l'importance des corrélations dans la direction $\vec{b}$, le profil d'une traînée diffuse dans cette direction est très étroit quand on s'approche de la transition incommensurable et se limite rapidement à la fonction de résolution instrumentale. Par conséquent, nous avons pu seulement obtenir un ordre de grandeur de la longueur de corrélation correspondante ξ_b : ξ_b est de l'ordre de 60 b à $T = T_o + 13,5°C$, et de l'ordre de 120 b à $T = T_o + 6°C$. Par contre, les corrélations dans la direction $\vec{c}$ s'étendent à moins grande distance, et il nous a été possible de mesurer ξ_c pour différentes températures (à noter cependant que, même dans cette direction, les mesures ne sont pas très précises, puisqu'on ne tient pas compte de la résolution de l'appareil). Les résultats sont présentés sur la figure 5 qui montre que la longueur de corrélation ξ_c diverge au voisinage de la température de transition T_o et que le comportement de $1/\xi_c^2$ est en accord avec la théorie phénoménologique de Landau (9) : $1/\xi_c^2 \sim T - T_o$.

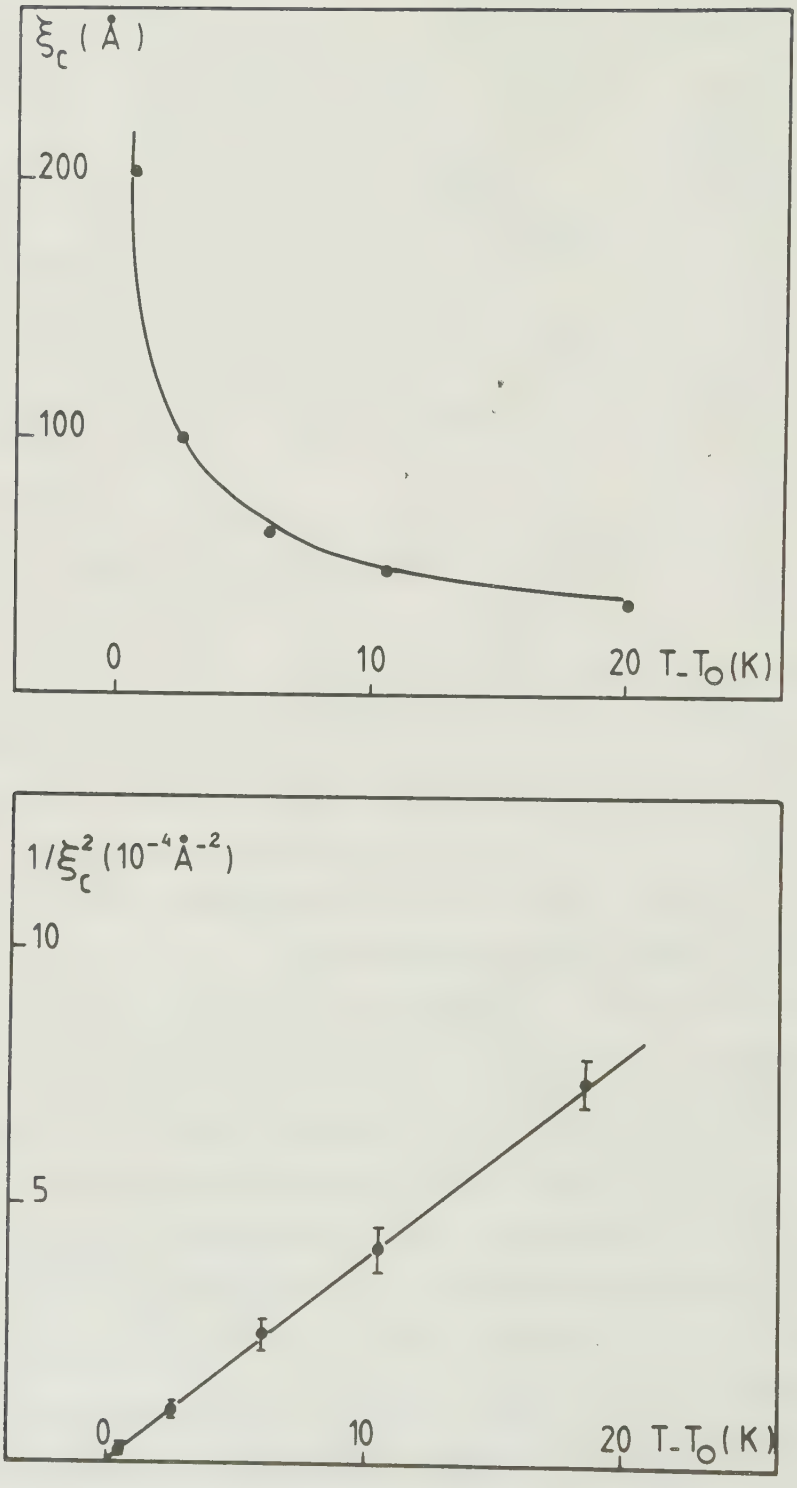


Fig 5 - Comportement, en fonction de la température, de ξ_c et de $1/\xi_c^2$, où ξ_c est la longueur de corrélation dans la direction $\vec{c}$.

Cette étude par rayons X de la diffusion prétransitionnelle doit être complétée par une analyse en fréquence des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$, afin de savoir si la dynamique des fluctuations est bien de type ordre-désordre, c'est-à-dire si elle est gouvernée par des processus de relaxation. La description d'une telle dynamique ainsi que les résultats de l'analyse en fréquence seront donnés au chapitre IV.

Nous allons maintenant tenter de discuter l'origine de la diffusion diffuse de type 2.

c) Traînées diffuses du deuxième type

Nous rappelons ici qu'il s'agit, dans la phase incommensurable, de lignes diffuses joignant deux satellites repérés par $\vec{G} + \vec{q}_\delta$ et $\vec{G} + (\vec{a}^* \pm \vec{c}^*) - \vec{q}_\delta$. L'intérêt de ces diffusions provient du fait que leur existence semble liée à celle des satellites, ce qui nous conduit à penser qu'elles correspondent peut-être à une manifestation macroscopique de l'incommensurabilité. C'est ce point de vue que nous avons cherché à développer.

Puisque les lignes diffuses considérées joignent les satellites $\vec{G} + \vec{q}_\delta$ et $\vec{G} + (\vec{a}^* \pm \vec{c}^*) - \vec{q}_\delta$, leur direction ne peut pas s'exprimer à l'aide de nombres entiers dans la base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$. L'utilisation de l'espace euclidien usuel à 3 dimensions n'est donc pas bien adaptée au problème et une meilleure description des phénomènes sera obtenue si l'on parle en terme de supergroupe d'espace. C'est pourquoi nous commençons par faire un bref rappel de cette notion.

De Wolff, Janner et Janssen (10) ont montré que la symétrie d'une phase incommensurable pouvait être décrite à l'aide de groupes cristallographiques de dimension plus grande que 3. En effet, l'invariance par translation de la densité sera restituée si on étend l'espace euclidien à 3 dimensions en ajoutant des dimensions supplémentaires. Nous allons expliciter ceci dans le cas particulier du nitrite de sodium qui a été traité par Janssen T. et Janner A. (11).

Ces auteurs utilisent, pour représenter le cristal de $NaNO_2$, un modèle mixte ordre-désordre-displacif, dans lequel l'onde de polarisation et l'onde de déplacement sont en phase. La dimension supplémentaire est la phase φ commune aux deux ondes. Dans le nouvel espace euclidien à 4 dimensions $\{\vec{r}, \varphi\}$, on définit un réseau Λ_4 par les vecteurs de base :

$$A_1 = (\vec{a}, 2\pi\delta) \; ; \; A_2 = (\vec{b}, 0) \; ; \; A_3 = (\vec{c}, 0) \; ; \; A_4 = (0, 2\pi)$$

Sur ce réseau, la densité considérée comme une fonction de $\vec{r}$ et de φ : $\rho(\vec{r}, \varphi)$ est périodique. L'invariance par translation est ainsi rétablie par l'introduction d'une quatrième dimension.

On définit alors, pour décrire le diagramme de diffraction de la structure incommensurable, un réseau réciproque Λ_4^* à 4 dimensions, dual de Λ_4, dont les vecteurs de base sont :

$$A_1^* = (\vec{a}^*, 0) \; ; \; A_2^* = (\vec{b}^*, 0) \; ; \; A_3^* = (\vec{c}^*, 0) \; ; \; A_4^* = (-\vec{q}_\delta, 1)$$

Puisque les réflexions principales et satellites sont repérées par les vecteurs $\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* + n\vec{q}_\delta$, on constate que le diagramme de diffraction de la structure modulée s'obtient en projetant le réseau Λ_4^* sur l'espace réciproque à 3 dimensions, suivant la quatrième dimension, c'est-à-dire suivant A_4^*.

Enfin, le supergroupe d'espace du cristal est constitué par les opérations, agissant sur l'espace euclidien à 4 dimensions $\{\vec{r}, \varphi\}$, qui laissent $\rho(\vec{r}, \varphi)$ invariant. Une classification des supergroupes d'espace a été établie par De Wolff et al (12).

Retenons simplement que l'introduction d'un réseau à 4 dimensions permet de repérer les satellites à l'aide de 4 indices entiers. Il en est alors de même pour nos lignes diffuses de type 2 qui joignent les satellites : on peut leur attribuer les 4 indices [1012] ou [10$\bar{1}$2], selon qu'elles sont parallèles à $(1 - 2\delta)\,\vec{a}^* + \vec{c}^*$ ou à $(1 - 2\delta)\,\vec{a}^* - \vec{c}^*$. Or, nous avons vu au début de ce chapitre (1°)c)) que cette diffusion traduit l'existence, au sein du cristal, de corrélations planaires. Les plans correspondants s'indexent de la même façon que les lignes diffuses, c'est-à-dire par (1012) ou (10$\bar{1}$2). Une telle indexation par 4 nombres entiers nous a alors conduit à faire le lien entre nos plans et les faces dites satellites observées par Janner et al dans les cristaux incommensurables : Rb_2ZnBr_4 et Rb_2ZnCl_4 (13).

Ces auteurs ont constaté que certaines faces naturelles de ces deux matériaux pouvaient s'indexer, non plus par 3 indices entiers comme pour une structure non modulée, mais par 4 indices entiers (ils ont observé par exemple les faces satellites (0002) et (1101) dans Rb_2ZnBr_4). Ces faces satellites sont une manifestation macroscopique de l'incommensurabilité. Comme toute face naturelle, elles correspondent à des plans denses du cristal. Par analogie, on peut penser que, dans $NaNO_2$, les plans indexés par (1012) et $(10\bar{1}2)$ (qui se traduisent par les lignes diffuses de type 2), sont à rapprocher des plans de haute densité dans les structures cristallines habituelles, et que le couplage entre plans adjacents est faible. Il n'est donc pas a priori surprenant d'observer des traînées diffuses dans les directions correspondantes de l'espace réciproque. Dans le but de préciser la nature statique ou dynamique des corrélations planaires qui donnent lieu aux traînées observées, nous avons fait une étude par diffusion inélastique des neutrons qui sera exposée dans le chapitre IV.

3°/ - ETUDE PAR DIFFUSION ELASTIQUE DES NEUTRONS

Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre à 3 axes IN2 avec une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 2{,}36$ Å. Les quatre collimations C_0, C_1, C_2 et C_3 valent respectivement 30', 30', 30' et 40'. Le plan de diffusion est le plan (hk0). L'échantillon est maintenu à la température désirée dans un four, permettant une définition en température meilleure que 0,02 K.

a) Variation du vecteur d'onde de la modulation avec la température

La mesure du vecteur d'onde $\vec{q}_\delta = \delta\vec{a}^*$ a été effectuée sur les satellites voisins de la tache de Bragg (020), en raison de leur forte intensité. Nous avons fait des balayages élastiques le long de l'axe $\vec{a}^*$ de part et d'autre de la tache de Bragg, et δ a été obtenu en prenant la mi-distance des deux satellites (δ20) et (-δ20) (de cette façon, une éventuelle erreur sur l'angle ψ est sans effet sur la mesure de δ). Les conditions expérimentales permettent de mesurer δ avec une bonne précision $\Delta\delta = 0{,}0002$.

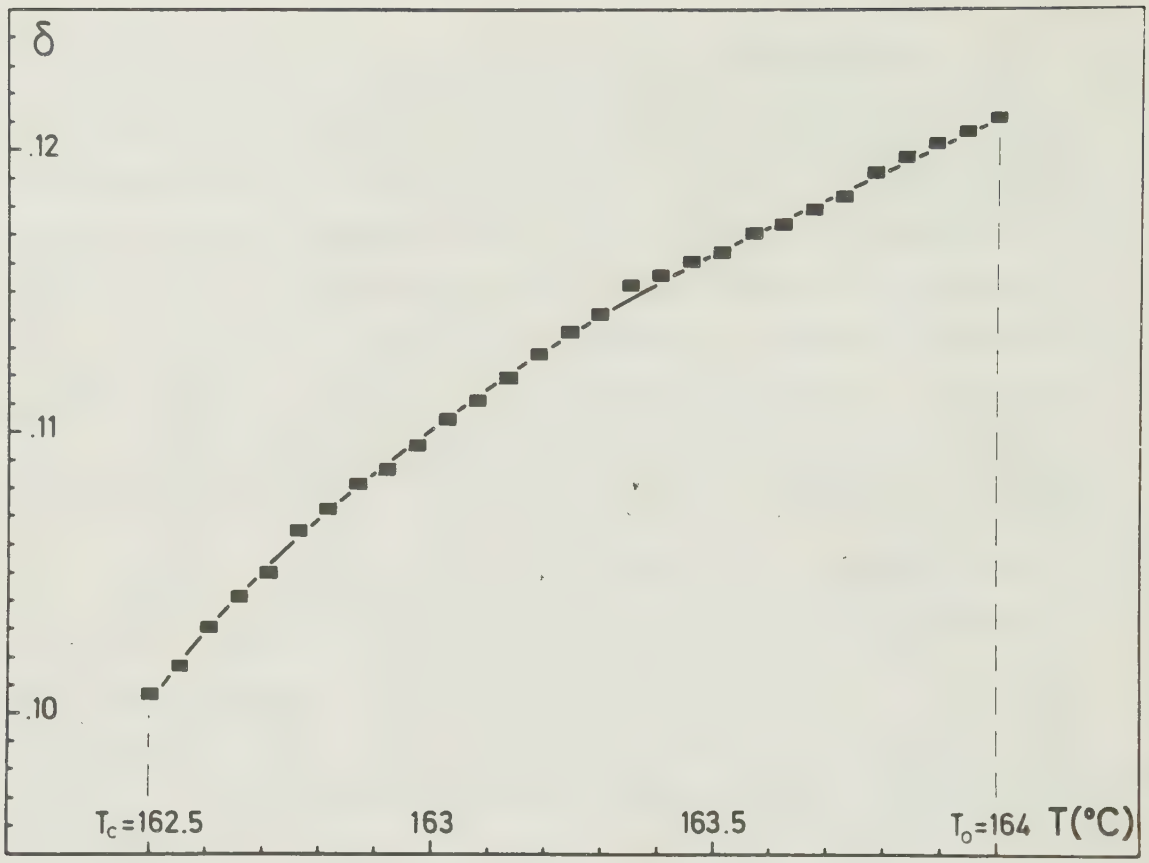


Fig 6 - Variation du vecteur d'onde de la modulation en fonction de la température, dans le cas de $NaNO_2$.

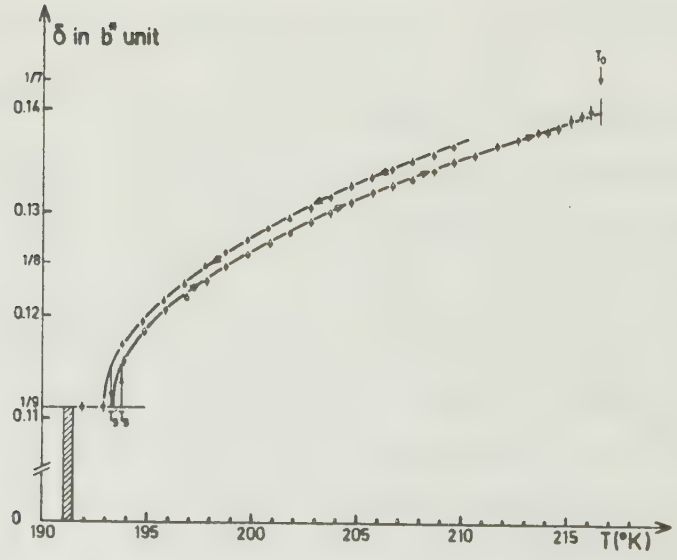


Fig 7 - Courbe δ(T) dans le cas de la thiourée.

L'évolution de δ avec la température est présentée sur la figure 6 qui montre que, si l'on abaisse la température de la phase désordonnée vers la phase incommensurable, δ décroît continûment de la valeur 0,1212 à T_o = 164°C, à la valeur 0,1006 à T_c = 162,5°C. Au voisinage de T_o, δ décroît à peu près linéairement, puis plus rapidement quand on s'approche de T_c. Quand la température atteint cette valeur, δ s'annule, la transition à T_c étant discontinue. Il est important de noter que δ ne présente aucun accrochage apparent sur des valeurs rationnelles et que le vecteur d'onde est incommensurable dans tout le domaine de température $[T_o, T_c]$. Plus exactement, on peut dire que, s'il existe des accrochages sur des valeurs rationnelles, ils ont lieu sur des intervalles de température inférieurs à 0.1°C.

Quand on remonte la température à partir de la phase ferroélectrique, la transition vers la phase incommensurable a lieu à T_c = 162,65°C, et si l'on mesure de nouveau δ, on constate que, à la précision de nos mesures près, la nouvelle courbe coïncide avec celle obtenue en abaissant la température.

Le cas de $NaNO_2$ est donc différent du cas de la thiourée : en effet, nous avons vu au § I,2°) que pour $SC(NH_2)_2$ [14], il existe entre les phases incommensurable et ferroélectrique, une phase commensurable stable sur un intervalle de température de 2 K, pour laquelle δ est bloquée à la valeur 1/9. De plus, les 2 courbes $\delta(T)$ obtenues dans la phase incommensurable en remontant et en descendant la température, sont translatées de 0,5 K sur plusieurs degrés au-dessus de la température de lock-in (fig 7). Cette hystérésis (différente de l'hystérésis normale observée dans le cas de $NaNO_2$) est qualifiée de "globale" par S. Aubry (15). Dans l'approche théorique d'Aubry, une telle hystérésis globale est attendue dans le cas limite où le système peut être décrit par un arrangement périodique de défauts ancrés sur le réseau ; la courbe δ est alors constituée par des marches (escalier du diable complet). L'autre cas limite correspond à une modulation presque sinusoïdale ; dans ce cas, le vecteur d'onde varie lentement et continûment, sans hystérésis (escalier du diable incomplet).

Les résultats expérimentaux suggèrent que le nitrite de sodium peut être décrit par ce second cas limite. En effet, l'absence de taches satellites d'ordre supérieur à 1 s'explique bien si l'on considère que la modulation est constituée par une onde purement sinusoïdale. De plus, quand la température varie, le vecteur d'onde de la modulation $\vec{q} = \delta\vec{a}^*$ ne présente pas de marches "visibles" quand δ passe par les valeurs rationnelles simples (par exemple, 1/9). Dans l'approche de S. Aubry, ce fait expérimental, accompagné de l'absence d'hystérésis globale, suggère que les forces responsables de la modulation sont assez petites pour que la phase de l'onde de polarisation ne présente pas de défauts et que cette onde soit une sinusoïde.

En conclusion, nous pensons que, dans $NaNO_2$, la modulation peut être décrite par une onde sinusoïdale, dans tout le domaine d'existence de la phase incommensurable.

Remarquons que, dans le cas où les forces qui créent la modulation sont faibles, celle-ci est une sinusoïde de période incommensurable, qui peut "glisser" sans force de résistance sur le potentiel responsable de la modulation. Nous avons vu au § I,4°)d) que ceci implique l'existence d'une branche d'excitation du système appelée phason (16). Par conséquent, dans la mesure où l'on fait l'hypothèse, pour le nitrite de sodium, d'une modulation purement sinusoïdale, il serait intéressant de rechercher une telle excitation. Nous parlerons à nouveau de ce problème au chapitre IV.

b) Etude de l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$

Nous avons mesuré l'intensité des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$ qui partent de la tache de Bragg (020) en faisant des "scans" en $\vec{Q}$ le long de $\vec{a}^*$, à énergie nulle ($\omega = 0$).

En raison, entre autres, de la très bonne stabilité en température obtenue dans nos expériences de diffusion des neutrons, cette étude permet d'obtenir la variation en fonction de la température de la diffusion diffuse, ainsi que sa distribution dans l'espace réciproque, avec une meilleure précision que dans nos expériences de diffusion des rayons X (pour lesquelles il est plus difficile de bien stabiliser la température).

Pour la longueur d'onde utilisée λ_i = 2,36 Å, la résolution en fréquence, mesurée par diffusion incohérente du vanadium, est égale à 0,175 THz. Or, d'après Yamada et al (17), le temps de relaxation d'un moment dipolaire est de l'ordre de 10^{-11} secondes quand les corrélations entre molécules sont négligeables. Il s'ensuit que les mouvements collectifs de réorientation des moments dipolaires ont des fréquences inférieures à 0,1 THz, donc inférieures à la fréquence caractéristique de la résolution. Ainsi sommes-nous dans le cas où la grandeur mesurée par diffusion élastique $I(\vec{Q}, \omega = 0)$ renferme les fluctuations dynamiques de basse fréquence.

Nous avons étudié les variations de cette intensité quasi-élastique $I_d(\vec{Q},\omega = 0)$ diffusée le long de $\vec{a}^*$, en fonction du vecteur de diffusion $\vec{Q}$ et de la température. Les résultats sont représentés sur les figures 8.

Dans la phase désordonnée (fig 8(a)), quand on s'approche de la transition incommensurable, $I_d(\vec{Q}, 0)$ présente un maximum dont la position est repérée par rapport à la tache de Bragg (020) par $\pm\delta_{max}\ \vec{a}^*$. Quand la température tend vers T_o, la valeur maximale de l'intensité croît et δ_{max} tend continûment vers la valeur $\delta(T_o)$.

Dans la phase incommensurable (fig 8(a)), il existe encore, en plus des satellites, des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$, comme nous l'avons observé sur les clichés de rayons X ; la position des maxima de diffusion semble voisine de celle des satellites. Ces traînées diffuses correspondent à un ordre à courte portée ; la mesure de la largeur à mi-hauteur de la courbe $I_d(\vec{Q}, 0)$ avec $\vec{Q} = (\xi, 2, 0)$, conduit à une longueur de corrélation dans la direction $\vec{a}$ de l'ordre de 20a, à T = 163,84°C.

Quand la température diminue, l'intensité diffusée décroît lentement, puis chute brutalement à la transition ferroélectrique. Juste au-dessous de cette transition, l'intensité diffusée présente encore un maximum, pour un vecteur d'onde $\vec{q}_c \simeq \pm\ 0.106\ \vec{a}^*$; ce maximum disparaît ensuite environ 1°C en-dessous de T_c (fig 8 (b)).

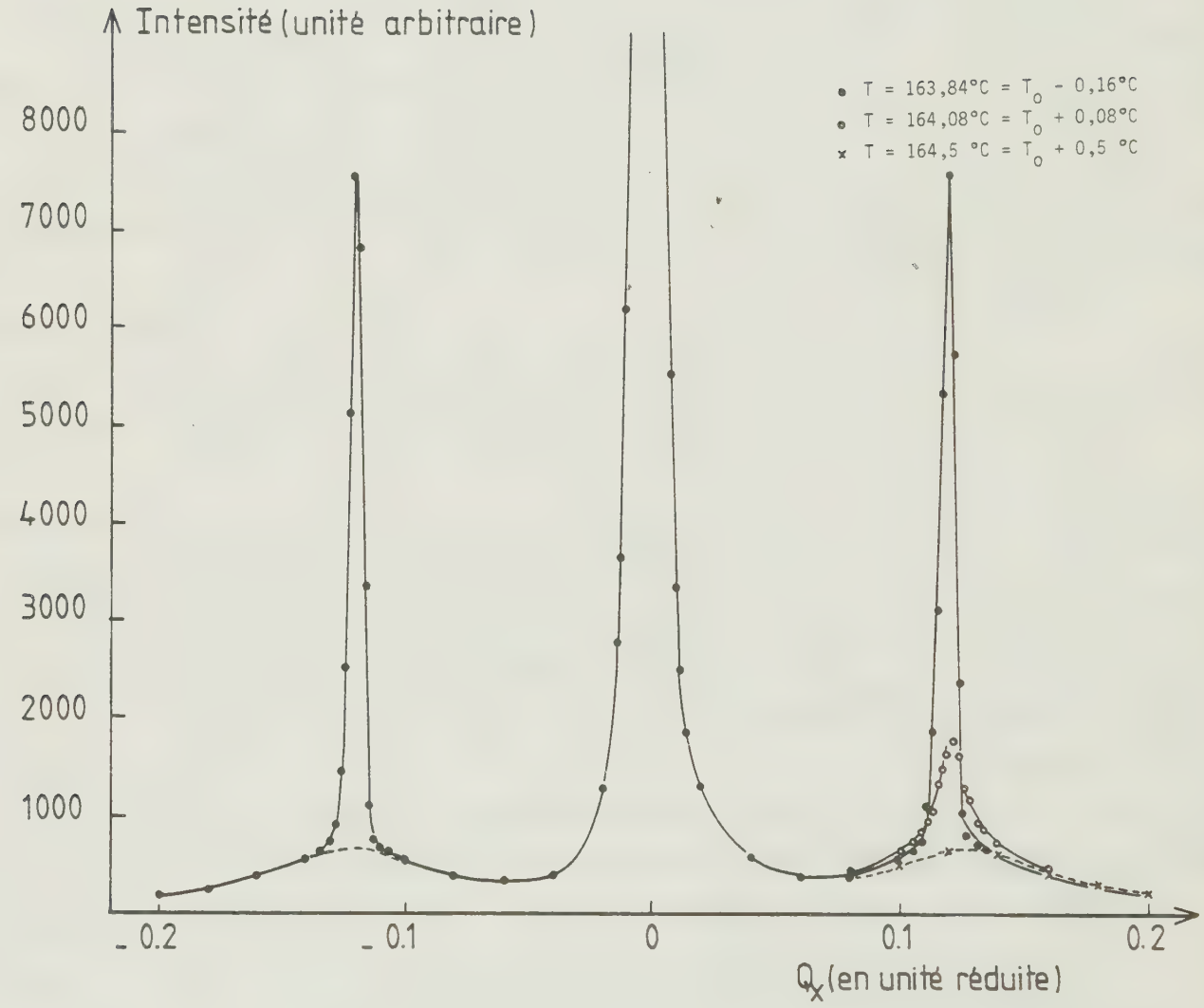


Fig 8 (a) - Variation de l'intensité $I(\vec{Q}, \omega = 0)$ diffusée le long de l'axe $\vec{a}^*$ au voisinage de la tache de Bragg (020).
Sur la portion de la figure correspondant à $Q_x > 0$, nous avons représenté l'intensité diffuse $I_d(\vec{Q}, \omega = 0)$ dans la phase désordonnée, à deux températures : $T = T_o + 0.5°C$ (x) et $T = T_o + 0.08°C$ (∘). On observe bien que cette intensité croît quand T tend vers T_o, tandis que la position du maximum se déplace.
Les points (.) correspondent à la phase incommensurable ($T = T_o - 0.16°C$). Il apparaît sous les satellites une traînée diffuse, représentée par la courbe en pointillés dans la portion de la figure $Q_x < 0$.

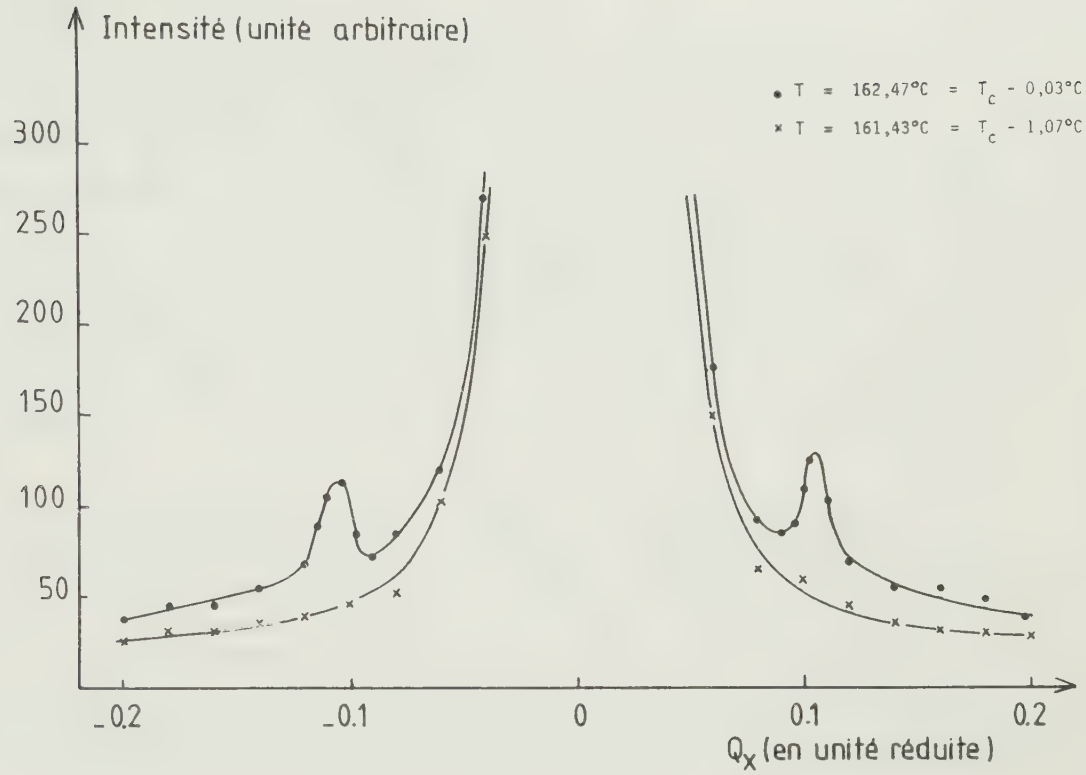


Fig 8 (b) - Variation de l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$ au voisinage de la tache de Bragg (020), dans la phase ferroélectrique.
A la température $T = T_c - 0.03°C$ (.), cette intensité présente un maximum, qui n'existe plus à $T = T_c - 1.07°C$ (x).
A noter la différence d'échelle entre les figures 8(a) et 8(b) qui correspond à la chute brutale de l'intensité $I_d(\vec{Q}, \omega = 0)$ à la transition ferroélectrique.

La diffusion diffuse qui subsiste "sous" les satellites dans la phase incommensurable traduit les fluctuations de l'onde de polarisation. Une analyse en fréquence est nécessaire pour connaître la nature statique ou dynamique de ces fluctuations (chapitre IV). Par ailleurs, la concentration le long de $\vec{a}^*$ de l'intensité diffusée provient du fait que les moments dipolaires sont fortement correlés dans les directions $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Ces fortes corrélations dans les plans $(\vec{b},\vec{c})$ sont aussi à l'origine de l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$ dans la phase ferroélectrique, intensité qui disparaît quand la polarisation est à saturation.

c) Variation de l'intensité des satellites

Nous avons mesuré l'intensité intégrée de la tache satellite $(-\delta,2,0)$ en fonction de la température. La courbe de la figure 9 (a) représente l'intensité totale diffusée dans la direction repérée par le vecteur de diffusion $\vec{Q} = (-\delta, 2,0)$; cette intensité totale est la somme de l'intensité diffractée $I_\delta(\vec{Q})$ (intensité du satellite) et de l'intensité diffuse $I_d(\vec{Q},0)$ (qui correspond à la traînée diffuse parallèle à $\vec{a}^*$ qui subsiste sous le satellite).

On constate que, dans tout le domaine d'existence de la phase incommensurable (sauf au voisinage de la transition vers la phase ferroélectrique), l'intensité $I_\delta(T)$ du satellite $(-\delta,2,0)$ varie comme $(T - T_o)^{2\beta}$, où l'exposant β est compris entre les valeurs 0,3 et 0,4. La figure 9 (b) montre la variation avec la température de $I_\delta^{1/2\beta}$, pour $\beta = 0,35$. Pour déterminer β avec une meilleure précision, il faudrait faire des mesures très propres d'intensité en utilisant un diffractomètre à 4 cercles. Par ailleurs, il est difficile d'apprécier l'intensité diffuse $I_d(\vec{Q},0)$, ce qui est une autre cause d'imprécision.

Puisque l'intensité d'une réflexion satellite est proportionnelle au carré du module du paramètre d'ordre dans la phase incommensurable, β représente l'exposant critique du paramètre d'ordre. La valeur obtenue ici pour β est différente de la valeur de l'exposant "champ moyen" $\beta = 0,5$. D'après Bruce et Cowley (17), le comportement critique attendu dans le cas d'un système présentant une onde de déplacement sinusoïdale est celui d'un modèle $d = 3$, $n = 2$ (modèle XY). Ceci provient du fait qu'il est nécessaire dans ce cas de décrire le paramètre d'ordre par deux variables : l'amplitude et la phase de la modulation. Dans un tel modèle $d = 3$, $n = 2$, l'exposant β est de l'ordre de 0,35. Il serait intéressant de déterminer β avec précision, dans le cas de $NaNO_2$, afin de comparer à cette valeur de 0,35.

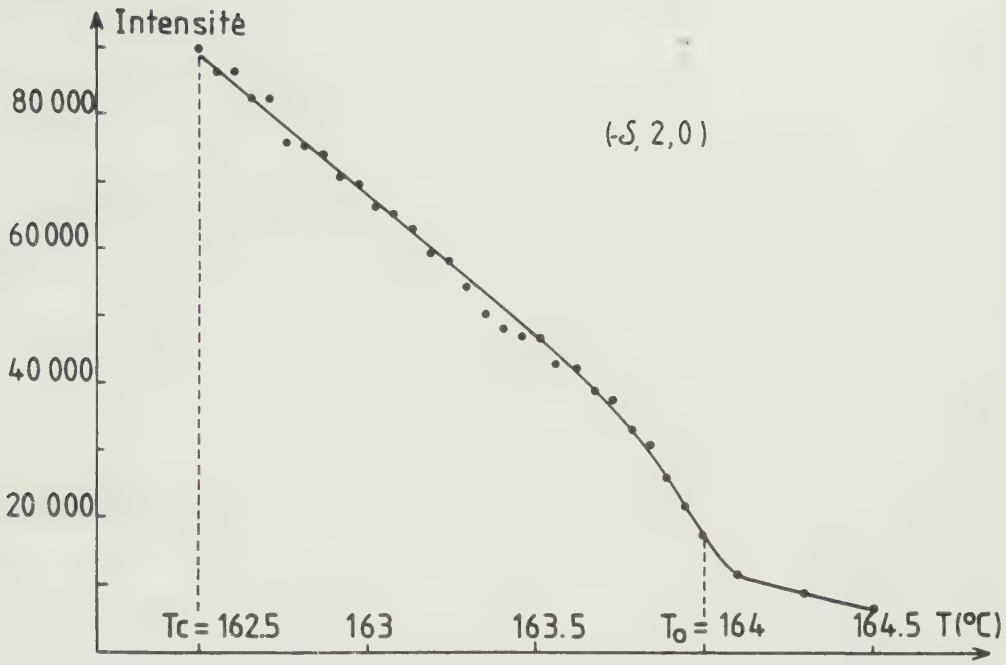


Fig 9 (a) - Variation, en fonction de la température, de l'intensité totale diffusée au point (-δ, 2, 0) de l'espace réciproque.

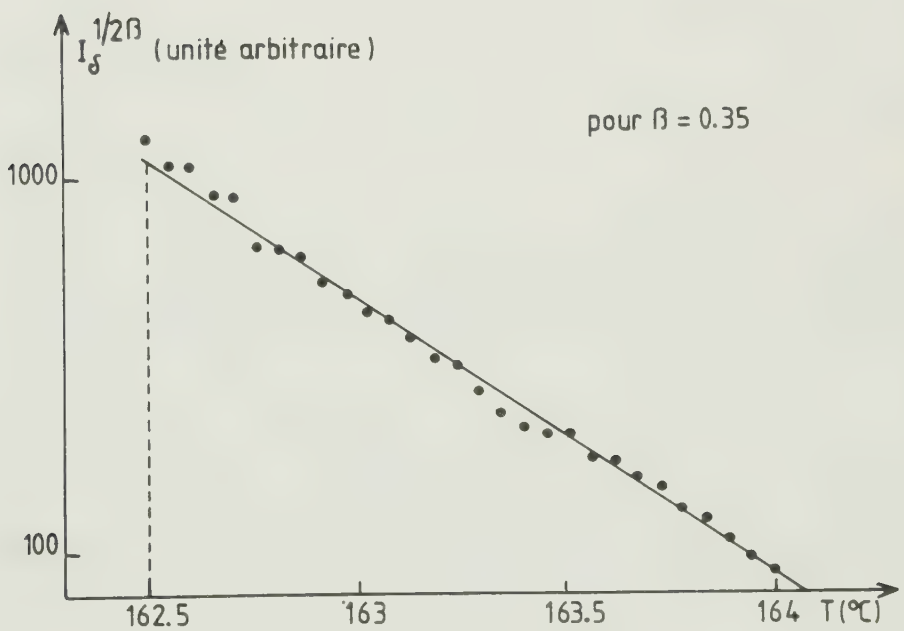


Fig 9 (b) - Variation avec la température de $I_\delta^{1/2\beta}$ où I_δ est l'intensité du satellite (-δ, 2, 0).

La température de la transition désordonnée-incommensurable, déterminée par extrapolation de cette droite, est T_o = 164,07°C.

R E F E R E N C E S

(1) - YAMADA Y., SHIBUYA I. et HOSHINO S., J. Phys. Soc. Jap., 18, 1594 (1963).

(2) - KUCHARCZYK D., PIETRASKO A. et LUKASZEWICZ K., Ferroelectrics, 21, 445 (1978).

(3) - TANISAKI S., J. Phys. Soc. Jap., 16, 579 (1961) et 18, 1181 (1963).

(4) - AXE J.D., Phys. Rev., B, 21, 4181 (1980).

(5) - OVERHAUSER A.W., Phys. Rev. B, 3, 3173 (1971).

(6) - CANUT M.L. et MENDIOLA J., Phys. Stat. Sol., 5, 313 (1964).

(7) - YAMADA Y. et YAMADA T., J. Phys. Soc. Jap., 21, 2167 (1966).

(8) - HOSHINO S. et MOTEGI H., Japan J. Appl. Phys., 6, 708 (1967).

(9) - LANDAU L. et LIFSHITZ E., Physique Statistique, Ed. Mir, Moscou (1967).

(10) - DE WOLFF P.M., Acta Cryst., A 30, 777 (1974) et A 33, 493 (1977).
JANNER A. et JANSSEN T., Phys. Rev. B, 15, 643 (1977).

(11) - JANSSEN T. et JANNER A, Ferroelectrics, 24, 11 (1980).

(12) - DE WOLFF P.M., JANSSEN T. et JANNER A., Acta Cryst., A 37, 625 (1981).

(13) - JANNER A., RASING Th, BENNEMA P. et V.D. LINDEN W.H., Phys. Rev. Lett., 45, 1700 (1980).

(14) - MOUDDEN A.H., DENOYER F., LAMBERT M. et FITZGERALD W., Sol. St. Comm., 32, 933 (1979).
DENOYER F., MOUDDEN A.H. et LAMBERT M., Ferroelectrics, 24, 43 (1980).

(15) - AUBRY S. : "The Devil's Staircase Transformation in Incommensurate Lattice" - Seminar on the "Riemann Problem, Spectral Theory and Complete Integrability", édité par D.G. Chudnovsky, lecture Notes in Mathematics (1980).

(16) - OVERHAUSER A.W., Phys. Rev. B, 3, 3173 (1971).

(17) - YAMADA Y., FUJII Y. et HATTA I., J. Phys. Soc. Jap., 24, 1053 (1968).

(18) - COWLEY R.A. et BRUCE A.D., J. Phys. C, 11, 3577 (1978).

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DYNAMIQUE

Afin d'avoir une connaissance plus approfondie du système, il est nécessaire d'étudier sa dynamique. La technique de prédilection est alors la diffusion inélastique des neutrons. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au mécanisme de la transition désordonnée-incommensurable. Notre étude a porté essentiellement sur deux points :

1/ - l'analyse en fréquence de l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$ dans les trois phases, dans le but d'obtenir de nouvelles informations sur les fluctuations à l'origine de cette diffusion ;

2/ - la dispersion du mode acoustique de symétrie Σ_4 : en effet, nous avons vu au § I,4° , b) que, pour rendre compte de leurs mesures d'intensité en diffusion des rayons X, Kucharczyk et al (1) ajoutent à l'onde de polarisation responsable de la modulation, une onde de déplacement de type acoustique de même vecteur d'onde, le déplacement correspondant des atomes étant parallèle à $\vec{b}$. Par ailleurs, dans le même ordre d'idée, Heine et Mc Connell (2) développent une théorie basée sur l'existence, dans la phase incommen-

surable, d'un couplage entre l'onde de polarisation et une telle onde acoustique. La représentation irréductible du groupe du vecteur d'onde $\vec{q}_\delta = \delta\vec{a}^*$ (2mm), associée au mode acoustique considéré ci-dessus, est la représentation Σ_4 (en notation de Kovalev (3)). C'est pourquoi nous avons recherché dans la branche du phonon acoustique Σ_4, dans la direction $\vec{a}^*$:

- soit une diminution notable, quand la température décroît vers T_o, de la fréquence au voisinage du vecteur d'onde de la modulation $\vec{q}_\delta = \delta(T_o)\vec{a}^*$, ce qui traduirait que le mode considéré est mou et qu'il intervient dans le mécanisme qui conduit la transition ;
- soit simplement une anomalie au voisinage de ce vecteur $\vec{q}_\delta = \delta(T_o)\vec{a}^*$, accompagnée d'un amortissement des phonons, qui pourrait traduire un couplage du mode acoustique Σ_4 au mouvement collectif de réorientation des moments dipolaires responsable de la transition.

Par ailleurs, nous avons fait l'analyse en fréquence des traînées diffuses de type 2, en particulier celles observées dans la phase incommensurable, dans le but de connaître la natur des corrélations planaires qui donnent lieu à cette diffusion. Nous avons également étudié la nappe acoustique de plus basse fréquence, dans les régions voisines des traînées diffuses de type 2, afin de savoir si les modes de vibration correspondants contribuent à ce second type de diffusion.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, nous allons décrire la dynamique des fluctuations prétransitionnelles dans le cas d'un système pouvant être représenté par un modèle d'Ising et donner l'expression de la fonction de corrélation densité-densité $S(\vec{Q}, \omega)$ (qui, nous le rappelons, est la grandeur mesurée dans une expérience de diffusion inélastique des neutrons).

1°/ - DYNAMIQUE D'UN SYSTEME D'ISING

Suzuki et Kubo (4) ont fait une description microscopique de la dynamique d'un ensemble de spins $S_\ell = \pm 1$. Partant d'une énergie d'interaction $V = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'} J_{\ell\ell'} S_\ell S_{\ell'}$, et faisant l'approximation du champ moléculaire, ils obtiennent l'expression de la susceptibilité dynamique (déjà vue au § 1, 4°, (c)) :

$\chi(\vec{q}, \omega) = \dfrac{\chi(\vec{q}, 0)}{1 + i\omega\tau(\vec{q})}$, ce qui traduit bien un mécanisme de type relaxationnel. La susceptibilité statique $\chi(\vec{q}, 0)$ est donnée par

$\chi(\vec{q}, 0) = \dfrac{N\mu^2}{kT + J(\vec{q})}$ où μ est la valeur d'un moment dipolaire, N le nombre de dipôles et $J(\vec{q}) = \sum_\ell J_\ell e^{i\vec{q}.\vec{\ell}}$. Par ailleurs, le temps de relaxation $\tau(\vec{q})$ des fluctuations est égal à $\dfrac{kT}{kT + J(\vec{q})} \tau_o$, où τ_o est le temps de relaxation pour un système sans interactions.

L'apparition d'une phase incommensurable, pour un vecteur d'onde $\vec{q}_\delta$, correspond à l'existence d'un minimum en $\vec{q}_\delta$ de la fonction $J(\vec{q})$, et la température T_o de la transition incommensurable est donnée par $kT_o + J(\vec{q}_\delta) = 0$. Le temps de relaxation peut alors se mettre sous le forme $\tau(\vec{q}) = \dfrac{kT}{k(T - T_o) + (J(\vec{q}) - J(\vec{q}_\delta))} \tau_o$. Par suite, pour des vecteurs d'onde $\vec{q}$ voisins de $\vec{q}_\delta$, $\tau(\vec{q})$ diverge à la transition : $\tau(\vec{q}) \sim (T - T_o)^{-1}$. C'est ce phénomène qui est appelé ralentissement critique des fluctuations.

Pour connaître le comportement dynamique des fluctuations, on peut mesurer, par diffusion inélastique des neutrons, la fonction de corrélation de ces fluctuations : $S(\vec{Q}, \omega)$. Nous allons maintenant donner l'expression de cette fonction dans le cas, considéré ici, d'un système d'Ising.

Nous avons vu au § II, 3°) que :

$$S(\vec{Q},\omega) = \int dt\, e^{i\omega t} \sum_{\substack{k\,\ell \\ k'\ell'}} b_k b_{k'} \langle e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_{k\ell}} e^{i\vec{Q}.\vec{R}_{k'\ell'}} \rangle$$

avec $\vec{R}_{k\ell} = \vec{\ell} + \vec{r}_k + S(\vec{\ell})\, \vec{u}_k$

Le calcul de cette expression conduit à :

$$S(\vec{Q},\omega) = N \left|\sum_k b_k \sin(\vec{Q}\vec{u}_k)\, e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k}\right|^2 \sum_{\substack{\vec{G} \\ \vec{q}\in ZB}} \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{G})\; s(\vec{q},\omega)$$

où $s(\vec{q},\omega)$ est la fonction de corrélation des spins. Cette fonction s'obtient en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation :

$$s(\vec{q},\omega) = \frac{2\hbar}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\, \chi''(\vec{q},\omega) \simeq \frac{2kT}{\omega}\, \chi''(\vec{q},\omega) \quad \text{si } \hbar\omega << kT$$

On en déduit finalement l'intensité diffusée autour d'un noeud $\vec{G}$ du réseau réciproque :

$$S(\vec{Q},\omega) = \left|\sum_k b_k \sin(\vec{Q}.\vec{u}_k)\, e^{i\vec{Q}.\vec{r}_k}\right|^2 \frac{2N^2\mu^2}{\tau_o}\, \frac{\tau^2(\vec{q})}{1+\omega^2\tau^2(\vec{q})}$$ où le vecteur d'onde $\vec{q}$ est égal à $\vec{Q} - \vec{G}$.

La dépendance en fréquence de la fonction de diffusion est donc représentée par un pic quasi-élastique centré en $\omega = 0$, de profil lorentzien, et de largeur à mi-hauteur $2/\tau(\vec{q})$.

Nous allons maintenant établir la comparaison avec nos résultats expérimentaux.

2°/ - ANALYSE EN FREQUENCE DE L'INTENSITE DIFFUSEE LE LONG DE $\vec{a}^*$

Ce travail a été effectué par diffusion inélastique des neutrons sur le spectromètre à 3 axes IN12, avec une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 4{,}65$ Å. Les collimations C_1, C_2, C_3 étaient égales à 30' (sur ce spectromètre, la collimation C_0 est fixée par le guide de neutrons). La résolution en fréquence, mesurée par diffusion incohérente du Vanadium, était $\Delta\nu = 0{,}016$ THz.

Nous avons fait l'analyse en fréquence de la traînée diffuse parallèle à $\vec{a}^*$, relative à la tache de Bragg (020), c'est-à-dire que nous avons enregistré les spectres en fréquence $I(\vec{Q},\omega)$

dans les trois phases, à différentes températures, et pour plusieurs vecteurs de diffusion $\vec{Q}$ correspondant à la traînée considérée. On pose $\vec{Q} = \vec{G} + \vec{q}$ ou $\vec{G} = (0,2,0)$ et $\vec{q}$ est parallèle à $\vec{a}^*$.

Le premier résultat à noter est que le spectre $I(\vec{Q},\omega)$ montre toujours, dans l'intervalle de fréquence étudié [-0,06 THz, 0,06 THz], un seul pic quasiélastique centré en $\omega = 0$, qui traduit le fait que des fluctuations dynamiques lentes contribuent à la diffusion diffuse observée le long de $\vec{a}^*$. Nous allons décrire ce pic central successivement dans les trois phases.

== Dans la phase désordonnée, le point important est que, pour des températures suffisamment élevées, la largeur à mi-hauteur du pic central est supérieure à celle de la résolution, ce qui nous permet d'obtenir des renseignements sur la dynamique des fluctuations corrélées qui précèdent la transition désordonnée-incommensurable. Nous commençons par décrire qualitativement le comportement de l'intensité diffusée $I(\vec{Q},\omega)$, en fonction de la température et du vecteur de diffusion $\vec{Q}$.

Si l'on se place en un point donné de la traînée (c'est-à-dire pour $\vec{Q}$ donné) et que l'on fait décroître la température vers T_o, on constate que l'intensité $I(\vec{Q},\omega)$ augmente progressivement et que sa largeur en fréquence diminue. Ceci est représenté sur la figure 1 qui montre le spectre de diffusion inélastique mesuré en $\vec{Q} = (0.4, 2, 0)$, pour les deux températures 180°C et 220°C. Afin de mieux visualiser les phénomènes, nous donnons dans le tableau suivant les largeurs à mi-hauteur $\Delta\nu$ des spectres obtenus à différentes températures dans la phase désordonnée, pour les vecteurs de diffusion $\vec{Q} = (0.15, 2, 0)$ et $\vec{Q} = (0.4, 2, 0)$:

T (°C)	164,4°C	180°C	200°C	220°C
$\Delta\nu$ (THz) pour $\vec{Q} = (.15, 2, 0)$:	.0160	.0172	.0194	.0206
$\Delta\nu$ (THz) pour $\vec{Q} = (.4, 2, 0)$:	.0182	.0187	.0217	.0228

(nous rappelons que $T_o = 164°C$)

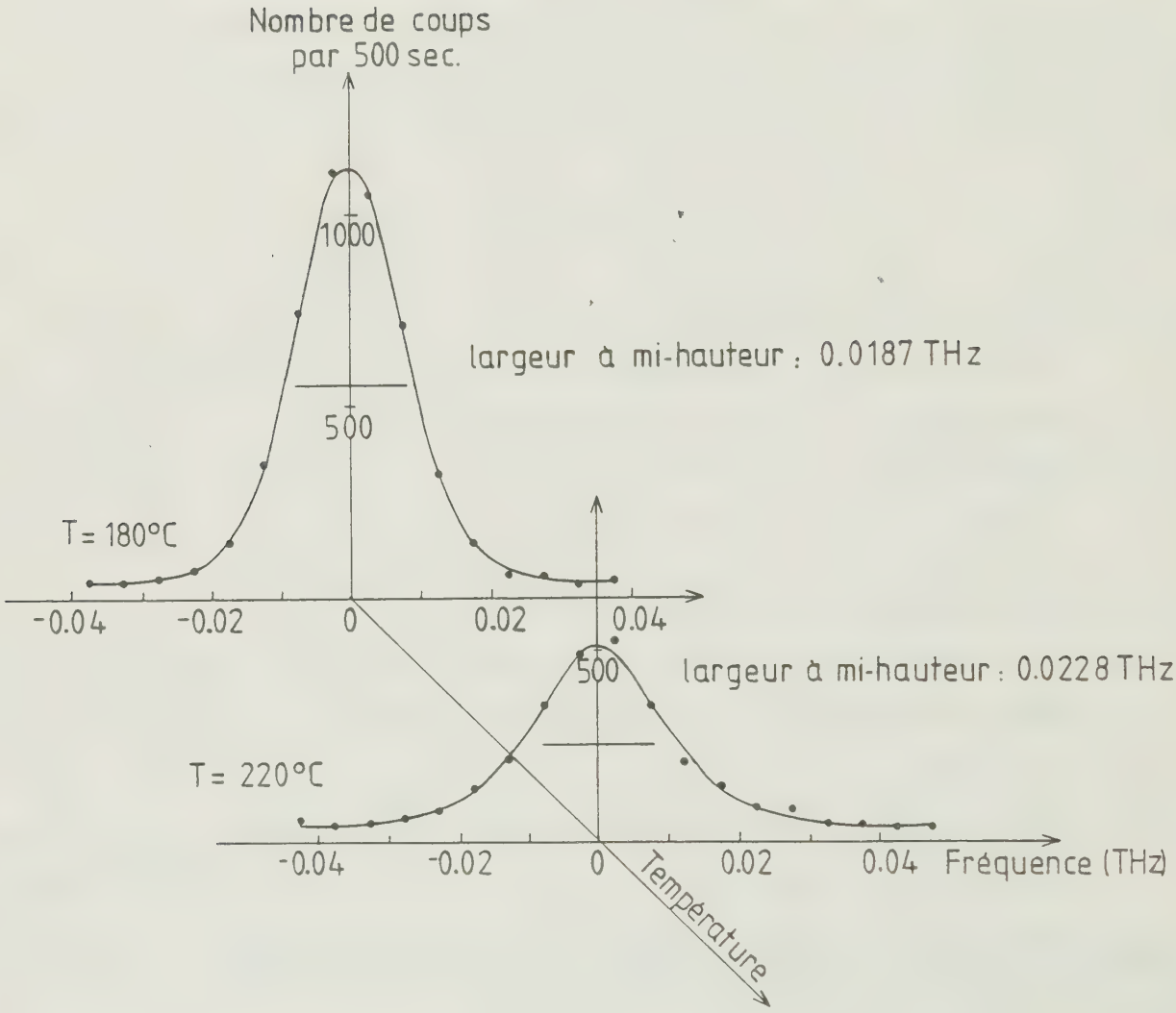


Fig 1 - Spectres de diffusion inélastique obtenus en $\vec{Q}$ = (0.4,2,0), à T = 180°C et à T = 220°C.
Les barres horizontales à mi-hauteur de chaque pic représentent la largeur de la résolution : 0.016 THz.

Ces résultats montrent qu'il existe dans le cristal des mouvements collectifs de basse fréquence qui subissent un ralentissement quand on s'approche de la transition vers la phase incommensurable. De plus, les mouvements collectifs de grand vecteur d'onde sont plus rapides que ceux de vecteur d'onde voisins de $\vec{q}_\delta = \delta(T_o)\vec{a}^* = 0,12\ \vec{a}^*$, ce qui est bien en accord avec la relation de dispersion :

$$\tau(\vec{q}) = \frac{kT}{k(T - T_o) + (J(\vec{q}) - J(\vec{q}_\delta))}\ \tau_o$$

que l'on obtient pour un système d'Ising.

Tous les autres résultats sont présentés dans le tableau I qui donne les largeurs à mi-hauteur des spectres $I(\vec{Q},\omega)$ obtenus dans la phase désordonnée, pour des vecteurs d'onde $\vec{q}$ variant de $0,1\ \vec{a}^*$ à $0,4\ \vec{a}^*$. On constate que, pour les vecteurs d'onde $\vec{q}$ petits, il n'est plus possible d'apprécier un élargissement du pic central par rapport à la résolution, quand on s'approche de la transition désordonnée-incommensurable. Nous avons donc travaillé ici à la limite de la résolution, ce qui nous a empêchés d'obtenir des résultats quantitatifs concernant la fonction de diffusion $S(\vec{Q},\omega)$, et en particulier nous n'avons pas pu déterminer avec précision la variation du temps de relaxation $\tau(\vec{q})$ en fonction de la température et en fonction de $\vec{q}$. La résolution en fréquence $\Delta\nu = 0,016$ THz est la meilleure résolution que nous pouvions obtenir, compte tenu de nos conditions expérimentales. En effet, pour améliorer la résolution, il faut augmenter la longueur d'onde incidente λ_i et diminuer les collimations. Or, la longueur d'onde utilisée dans nos expériences $\lambda_i = 4,65$ Å est la plus grande longueur d'onde permettant d'atteindre les points de l'espace réciproque qui nous intéressent. De plus, les collimations C_1, C_2, $C_3 = 30'$ sont les plus petites possibles.

Un autre problème qui rend difficile l'obtention de $S(\vec{Q},\omega)$ est la diffusion incohérente. En effet, l'intensité diffusée $I(\vec{Q},\omega)$ que nous mesurons est la somme d'un terme de diffusion cohérente $I_{coh}(\vec{Q},\omega) = R(\vec{Q},\omega) * S(\vec{Q},\omega)$, et d'un terme

de diffusion incohérente $I_{incoh}(\vec{Q},\omega)$. Pour accéder à $S(\vec{Q},\omega)$, il faut donc connaître $I_{incoh}(\vec{Q},\omega)$. Habituellement, on obtient $I_{incoh}(\vec{Q},\omega)$ en mesurant l'intensité diffusée en un point de l'espace réciproque où il n'y a pas de diffusion cohérente. Une telle démarche n'est pas possible dans notre cas. En effet, si l'on considère que le système est bien décrit par un modèle type Suzuki-Kubo, il correspond à tout point de la zone de Brillouin repéré par le vecteur $\vec{q}$, un temps de relaxation $\tau(\vec{q}) = \frac{kT}{kT + J(\vec{q})} \tau_o$, qui va être sensiblement égal à τ_o si le vecteur $\vec{q}$ n'est pas dans la direction $\vec{a}^*$ (car, dans ce cas, l'énergie d'interaction $J(\vec{q})$ est négligeable devant kT). Par suite, l'intensité diffusée en un point de l'espace réciproque qui ne se trouve pas sur une traînée diffuse (fig 2),est la somme du terme de diffusion incohérente et d'un terme de diffusion cohérente : $R(\vec{Q},\omega)*S(\vec{Q},\omega)$, où $S(\vec{Q},\omega)$ est un pic centré en $\omega = 0$, de largeur à mi-hauteur voisine de $2/\tau_o$, qui représente le mouvement de réorientation d'un dipôle isolé.

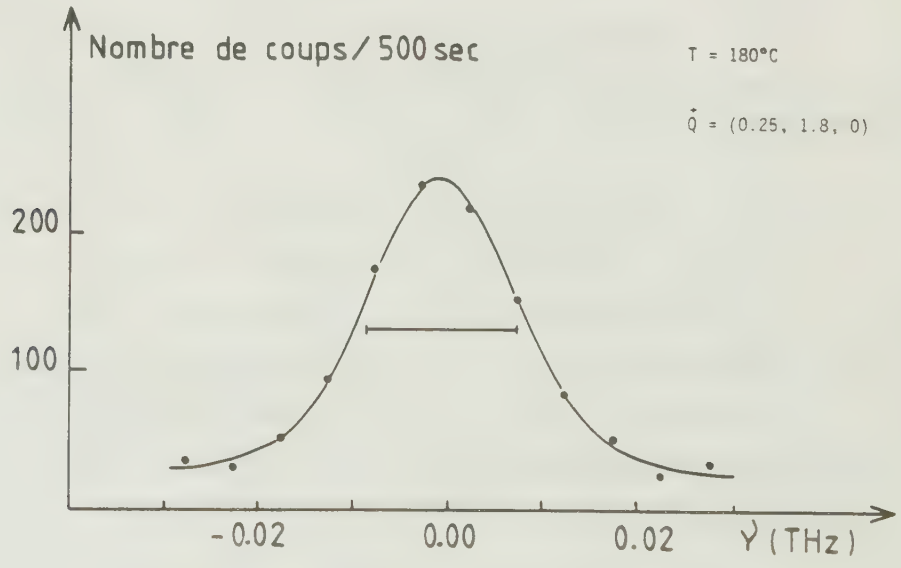


Fig 2 - Spectre de diffusion inélastique obtenu hors de la traînée diffuse : $\vec{Q}$ = (0.25, 1.8, 0), à T = 180°C.

La largeur de la résolution (représentée par le trait horizontal) est toujours $\Delta\nu$ = 0,016 THz.

Largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ du pic central $I(Q,\omega)$, pour différentes températures et pour différents vecteurs de diffusion $\vec{Q}$.
$\Delta\nu$ est donné en THz. La résolution est de l'ordre de 0.0160 THz.

TABLEAU I : PHASE DESORDONNEE

$\vec{Q}$	T=164,4°C $=T_c+0,4°C$	T = 180°C	T = 200°C	T = 220°C
(0.05, 2, 0)	0.0166	0.0169	0.0169	
(0.1, 2, 0)	0.0163	0.0172	0.0190	
(0.15, 2, 0)	0.0160	0.0172	0.0194	0.0206
(0.2, 2, 0)	0.0164	0.0172	0.0191	
(0.25, 2, 0)	0.0169	0.0173	0.0195	
(0.3, 2, 0)	0.0169	0.0180	0.0197	
(0.35, 2, 0)	0.0172	0.0183	0.0208	
(0.4, 2, 0)	0.0182	0.0187	0.0217	0.0228

TABLEAU II : PHASES FERROELECTRIQUE & INCOMMENSURABLE

$\vec{Q}$	T = 162°C $= T_c - 0.5°C$	T = 163.4°C $= T_c + 0.9°C$
(0.05, 2, 0)	0.0167	0.0164
(0.1, 2, 0)	0.0160	0.0177
(0.15, 2, 0)	0.0164	0.0164
(0.2, 2, 0)	0.0171	0.0166
(0.3, 2, 0)	0.0177	0.0171
(0.4, 2, 0)	0.0184	0.0183

Nous rappelons qu'à la température $T = T_c - 0,9°C$ le vecteur d'onde de la modulation est $q_0 = 0.1163$ $\vec{a}^*$

Etant donc dans l'impossibilité de déterminer $I_{incoh}(\vec{Q},\omega)$, nous avons négligé ce terme devant le terme de diffusion cohérente, et considéré que l'intensité mesurée $I(\vec{Q},\omega)$ était égale à $R(\vec{Q},\omega)*S(\vec{Q},\omega)$. (A noter qu'il est possible de faire une telle approximation, puisque les sections efficaces de diffusion incohérente, pour Na, N et O, sont petites devant les sections efficaces de diffusion cohérente). Nous avons pu ainsi donner un ordre de grandeur du temps de relaxation $\tau(\vec{q})$. Nous présentons ici nos résultats concernant la variation avec la température de $\tau(\vec{q})$, pour les vecteurs d'onde $\vec{q} = 0.15\ \vec{a}^*$ et $\vec{q} = 0.4\ \vec{a}^*$. Nous donnons également le temps de relaxation de la polarisation $\tau(\vec{q} = 0)$ obtenu par Hatta (5) à partir de mesures de la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$.

T (°C)	164.4°C = T_o+0.4°C	180°C	200°C	220°C
$\tau(\vec{q} = 0)$ (Hatta)	615	50	-	-
$\tau(\vec{q} = 0.15\ \vec{a}^*)$	>20	10	4,9	3,8
$\tau(\vec{q} = 0.4\ \vec{a}^*)$	6,9	6,2	3,2	2,7

Les temps de relaxation ci-dessus sont en 10^{-11}s.

Pour mieux connaître le mécanisme à l'origine de la formation de la phase incommensurable et mettre en évidence sans ambiguïté le ralentissement critique des fluctuations, il faudrait déterminer avec précision le comportement en température de $\tau(\vec{q}_\delta)$ au voisinage de la transition désordonnée-incommensurable. Comme nous l'avons déjà dit, la technique utilisée ici ne nous le permet pas, en raison de la limitation imposée par la résolution en fréquence. Pour obtenir des résultats quantitatifs, il serait nécessaire de travailler avec une résolution en fréquence 100 fois meilleure. On peut atteindre une telle résolution en utilisant un spectromètre à diffusion en retour ou un spectromètre à écho de spin. Des expériences de diffusion inélastique sur de tels spectromètres sont prévues (à noter que la limitation sera alors imposée par la résolution en $\vec{Q}$).

Nous nous intéressons maintenant aux spectres obtenus dans les deux autres phases. Les largeurs à mi-hauteur de ces spectres sont reportées dans le tableau II.

== Dans la phase incommensurable, on observe bien, en tout point de la traînée diffuse parallèle à $\vec{a}^*$ qui subsiste sous les satellites, un pic centré en $\omega = 0$, qui ne présente un élargissement par rapport à la résolution que pour les vecteurs d'onde $\vec{q}$ suffisamment grands ($\vec{q} > 0.3\ \vec{a}^*$). De tels pics centraux traduisent l'existence, dans la phase incommensurable, de fluctuations dynamiques lentes. Il serait intéressant de savoir si les excitations spécifiques de la phase incommensurable (le phason et l'amplitudon) contribuent à ces fluctuations. Nous avons vu au § 1, 4°, c) que Hatta et al (6) étendent au cas d'un système de type ordre-désordre, les travaux de Bruce et Cowley (7) concernant ces excitations spécifiques dans le cas d'une modulation displacive. Hatta montre que dans le cas ordre-désordre, l'amplitudon et le phason correspondent à des mouvements de type relaxationnel, caractérisés respectivement par les temps de relaxation :

$$\tau_A(\vec{q}) \propto \frac{1}{|\vec{q}-\vec{q}_\delta|^2 + 2(T_o-T)^2} \quad \text{et} \quad \tau_p(\vec{q}) \propto \frac{1}{|\vec{q} - \vec{q}_\delta|^2}$$

où $\vec{q}_\delta$ est le vecteur d'onde de la modulation. Pour savoir si des excitations de ce type interviennent, il serait nécessaire de déterminer la structure fine du spectre $S(\vec{Q},\omega)$ dans la phase modulée, pour des vecteurs d'onde $\vec{q}$ voisins de $\vec{q}_\delta$. Une très bonne résolution en fréquence est évidemment indispensable.

== Dans la phase ferroélectrique, nous avons enregistré les spectres $I(\vec{Q},\omega)$ à $T = T_c - 0{,}5°C$. Leurs largeurs à mi-hauteur sont données dans le tableau II.

L'analyse en fréquence des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$ qui subsistent dans la phase ferroélectrique au voisinage de T_c, conduit à un pic central. Par conséquent, ces traînées diffuses traduisent ici encore des fluctuations dynamiques lentes. Ceci n'a rien de surprenant : en effet,

tant que la polarisation n'est pas à saturation, il existe dans le cristal des domaines en anti-phase par rapport à la polarisation, de grande extension dans les directions $\vec{b}$ et $\vec{c}$. La dynamique des fluctuations dans la phase ferroélectrique peut alors s'interpréter comme correspondant au "glissement" des parois qui délimitent ces domaines.

En conclusion de ce paragraphe 2°/, nous dirons que nos expériences de diffusion inélastique des neutrons mettent en évidence le caractère dynamique des fluctuations responsables de l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$. Ces fluctuations correspondent aux mouvements collectifs de réorientation des dipôles qui subissent un ralentissement quand la température décroît vers T_o.

Nous avons vu que certains auteurs (1,2) prévoient, qu'à de tels mouvements s'ajoutent des déplacements atomiques de type acoustique, de symétrie Σ_4. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au mode acoustique Σ_4.

3°/ - ETUDE DE LA BRANCHE ACOUSTIQUE DE SYMETRIE Σ_4, LE LONG DE $\vec{a}^*$

Cette étude a été faite par diffusion inélastique des neutrons, sur le spectromètre à 3 axes IN2, avec une longueur d'onde incidente λ_i = 2,36 Å. Les quatre collimations sont 30', 30', 30' et 40'. Ces conditions conduisent à une résolution en fréquence de l'ordre de 0,175 THz. Le plan de diffusion est le plan (h k 0) et nous avons travaillé au voisinage de la tache de Bragg (0 2 0).

Nous avons étudié la dispersion, le long de $\vec{a}^*$, du mode acoustique transverse Σ_4. Nous rappelons que ce mode correspond à des déplacements atomiques parallèles à l'axe $\vec{b}$. Pour des raisons de symétrie, c'est le seul mode acoustique susceptible de se coupler au mouvement de réorientation des dipôles. De plus, nous avons vu au § 1, 2°,a) que l'absence, sur les clichés de rayons X, de réflexions satellites dans le plan réciproque (h0ℓ), entraîne que, si un mode de vibration intervient dans le mécanisme de la transition incommensurable, les déplacements correspondants sont nécessairement parallèles à $\vec{b}$. Tout ceci explique que seule la branche acoustique Σ_4 nous ait intéressés.

Nous rappelons que l'étude des courbes de dispersion a été faite par Sakurai et al (8) et que ces auteurs n'observent pas d'anomalie de basse fréquence qui pourrait traduire l'existence d'un mode mou. Cependant, afin de connaître avec précision le comportement de la branche acoustique Σ_4 au voisinage du vecteur d'onde critique $\vec{q}_\delta$, il nous a paru nécessaire de déterminer le spectre du phonon correspondant pour plusieurs vecteurs d'onde voisin de $\vec{q}_\delta$ et pour des températures proches de T_o.

La figure 3 montre les spectres obtenus pour $\vec{q} = 0.08\vec{a}^*$, $\vec{q} = 0.14\ \vec{a}^*$ et $\vec{q} = 0.2\ \vec{a}^*$ à T = 167°C. (A noter qu'on observe, en plus du phonon acoustique Σ_4, le pic central quasi-élastique dont nous avons déjà parlé). Les différents spectres permettent de construire la courbe de dispersion du mode acoustique Σ_4, dans la direction $\vec{a}^*$, à T = 167°C (fig 4). On constate que, à la précision de nos mesures près, cette courbe ne présente pas d'anomalie au voisinage de $\vec{q} = 0.14\ \vec{a}^*$ (qui est la valeur de $\vec{q}$ pour laquelle l'intensité diffusée présente un maximum, à cette température). Les mêmes mesures ont été effectuées dans la phase incommensurable,et dans la phase ferroélectrique juste au-dessous de la transition : aucun changement n'a été observé. Enfin, il est important de noter que les spectres des phonons ne présentent pas d'amortissement, leur largeur en énergie étant déterminée par la résolution expérimentale.

A la vue de ces résultats, nous pouvons conclure qu'il est probable que le mode acoustique (Σ_4) envisagé n'intervient pas directement dans le mécanisme de la transition désordonnée-incommensurable, et qu'il n'y a pas de couplage apparent entre ce mode et le mouvement de réorientation des dipôles. En raison du fait que les temps caractéristiques de ces deux mouvements diffèrent d'au moins deux ordres de grandeur, il n'est pas à priori surprenant qu'un tel couplage n'apparaisse pas.

Notons pour finir qu'un couplage entre le mouvement de réorientation et le mode optique se propageant suivant $\vec{a}$ et correspondant à des déplacements parallèles à $\vec{b}$, est permis par la symétrie. D'ailleurs, les calculs de dynamique moléculaire effectués par Klein (9) conduisent à un tel couplage. D'après les

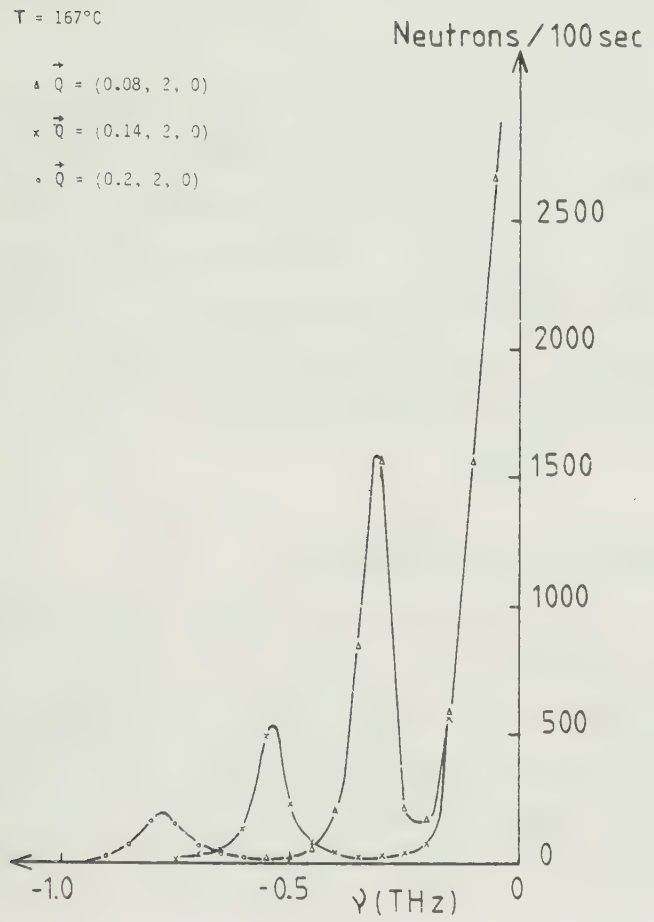


Figure 3

Spectres de diffusion inélastique obtenus à T = 167°C = T_o + 3°C, pour différents transferts de moment $\vec{q}$ le long de $\vec{a}^*$.

Les croix (x) correspondent à $\vec{q}$ = 0.14 $\vec{a}^*$, qui est la valeur de $\vec{q}$ pour laquelle l'intensité diffusée le long de $\vec{a}^*$ présente un maximum à T = 167°C.

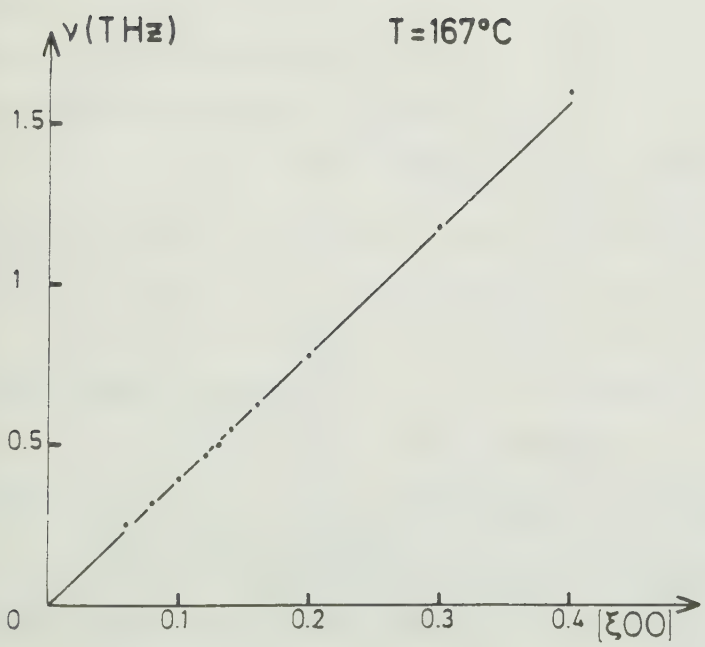


Figure 4

Courbe de dispersion le long de la direction $\vec{a}^*$, du mode acoustique Σ_4, mesurée à T = 167°C.

résultats de Sakurai et al (8) les fréquences des phonons optiques sont supérieures à 4 THz. Or, le spectromètre utilisé ici ne permet pas d'atteindre des fréquences si élevées, ce qui explique que nous n'avons pas mesuré la dispersion des modes optiques. Toutefois, il nous paraît peu probable que le mouvement de réorientation des dipôles se couple à un mode optique, toujours en raison de la trop grande différence de fréquence entre ces deux mouvements.

4°/ - ETUDE DES TRAINEES DIFFUSES DE TYPE 2

Nous rappelons que ces traînées, d'un type inhabituel, joignent deux satellites repérés par $\vec{G} + \vec{q}_\delta$ et $\vec{G} + (\vec{a}^* \pm \vec{c}^*) - \vec{q}_\delta$ (où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque et $\vec{q}_\delta$ le vecteur d'onde de la modulation). Leur existence semble liée à celle de la phase incommensurable. Ces lignes diffuses existent encore dans la phase désordonnée et leur intensité diminue quand la température augmente.

La figure 5 montre le schéma du plan réciproque (h 2 ℓ), tel qu'on l'observe sur un cliché de rayons X. Nous n'avons pas représenté sur cette figure les traînées diffuses de type 1 (parallèles à $\vec{a}^*$), mais seulement celles de type 2. Nous avons fait l'étude, par diffusion des neutrons, de la ligne diffuse qui joint les réflexions satellites (δ, 2, 0) et (1 - δ, 2, 1). Le plan de diffusion choisi est donc le plan de l'espace réciproque qui contient l'origine R du réseau réciproque et les satellites (δ, 2, 0) et (1 -δ, 2, 1). Ce plan est représenté sur les figures 6 et 7.

Dans le but de simplifier l'écriture des coordonnées des vecteurs de diffusion $\vec{Q}$, nous définissons dans l'espace réciproque une nouvelle base $(\vec{A}^*, \vec{B}^*, \vec{C}^*)$, de la façon suivante :

- le vecteur $2\vec{B}^*$ repère le satellite (δ, 2, 0) par rapport à l'origine R du réseau réciproque : $2\vec{B}^* = \delta\vec{a}^* + 2\vec{b}^*$
- $\vec{C}^*$ joint les deux satellites considérés ici : $\vec{C}^* = (1 - 2\delta)\vec{a}^* +$
- enfin $\vec{A}^*$ est orthogonal au plan de diffusion $(\vec{B}^*, \vec{C}^*)$.

Dans la suite tous les vecteurs de diffusion $\vec{Q}$ sont exprimés dans le repère $(R, \vec{A}^*, \vec{B}^*, \vec{C}^*)$.

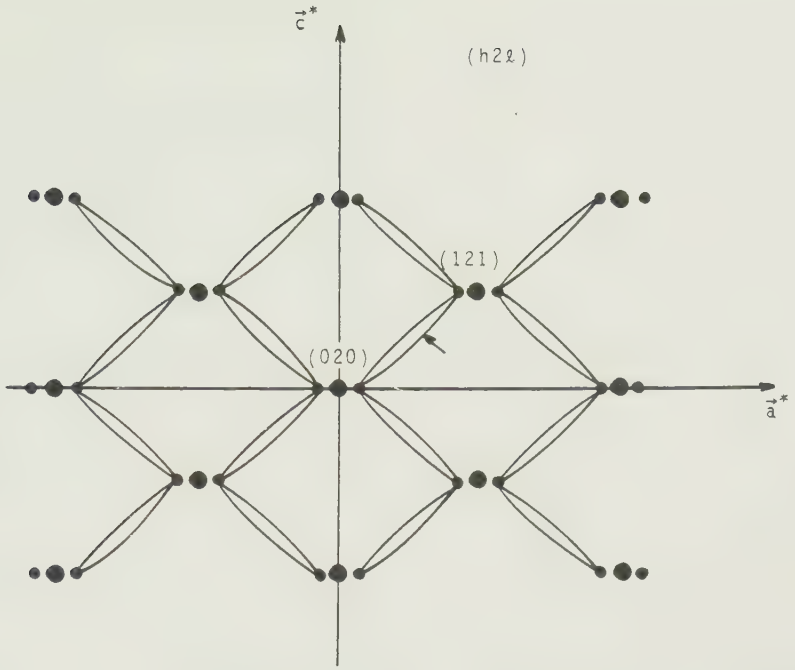


Fig 5 - Schéma du plan réciproque (h 2 ℓ), tel qu'on l'observe sur les diagrammes de rayons X.

La traînée diffuse indiquée par une flèche est celle dont nous avons fait l'analyse en fréquence.

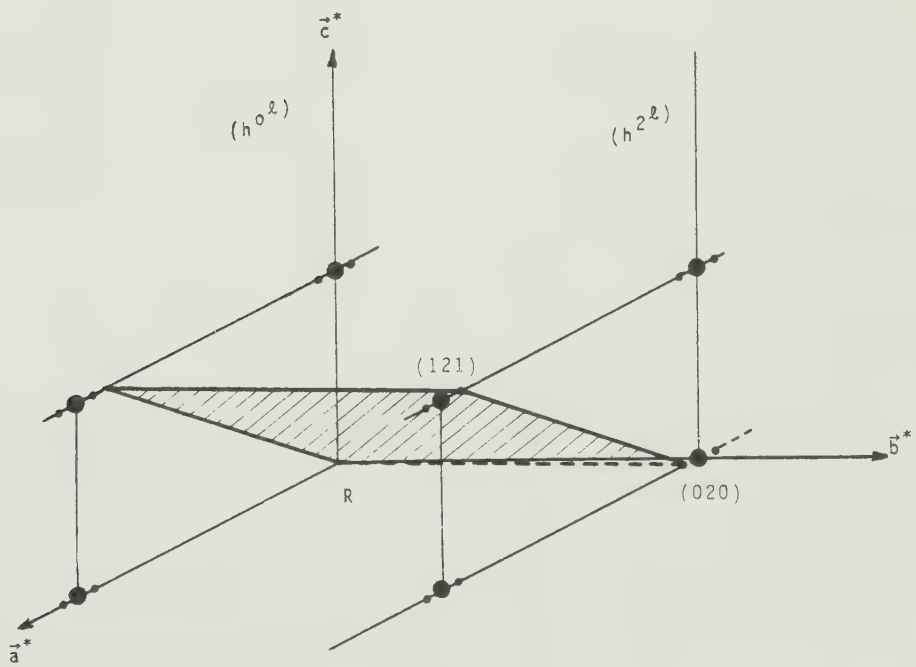


Fig 6 - Le plan de diffusion étudié est caractérisé par des hachures. C'est le plan de l'espace réciproque qui contient l'origine R de l'espace réciproque et les taches satellites (δ,2,0) et (1-δ,2,1).

FIGURE 6

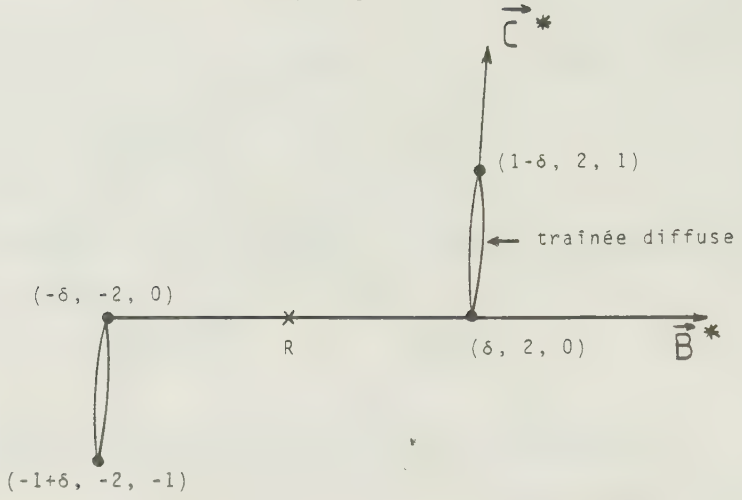


Schéma du plan de diffusion étudié.

Les quatre points représentent les quatre taches satellites qui apparaissent dans ce plan.

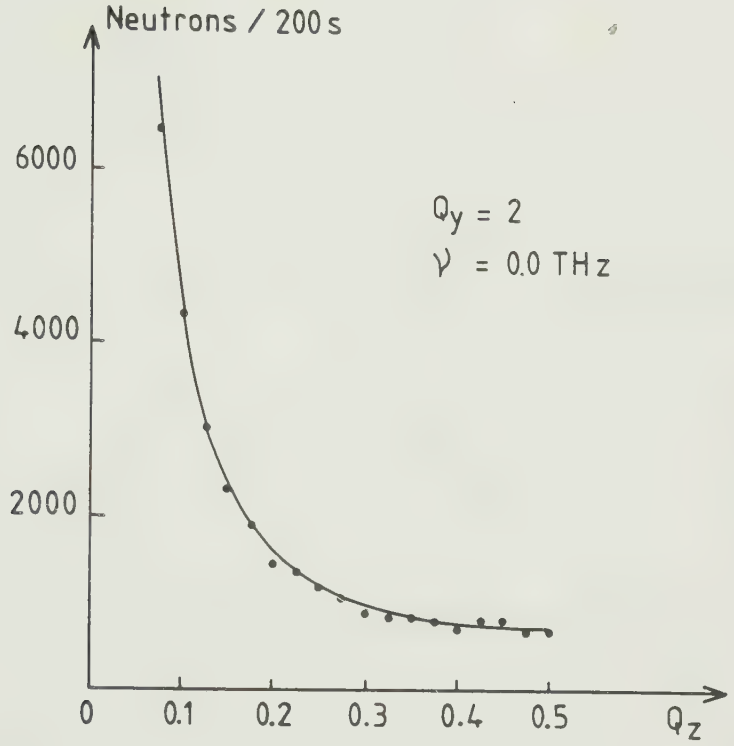
La traînée diffuse qui nous intéresse joint les satellites (δ, 2, 0) et (1 -δ, 2, 1).

(A noter que les deux vecteurs de base $\vec{B}^*$ et $\vec{C}^*$ choisis dans le plan de diffusion ne sont pas orthogonaux).

Le spectromètre à 3 axes utilisé ici est le spectromètre IN3. Une première expérience a été réalisée avec une longueur d'onde incidente λ_i = 2,36 Å et des collimations C_1, C_2 et C_3 égales à 60', 30' et 40' respectivement (la collimation C_0 étant fixée par le guide de neutrons). La résolution en fréquence est alors de l'ordre de 0,15 THz.

Les résultats suivants concernent tous la phase incommensurable ($T = T_c + 0{,}5°C$). Nous avons fait, dans un premier temps, des balayages élastiques le long de la traînée diffuse étudiée (c'est-à-dire le long de l'axe $\vec{C}^*$), puis dans une direction presque transverse à celle de la traînée (scans parallèles à l'axe $\vec{B}^*$). La figure 8 montre les profils obtenus pour l'intensité diffusée $I_d(\vec{Q}, \omega = 0)$. On constate que, quand on se déplace le long de $\vec{C}^*$ à partir du milieu de la traînée (Q_z=0,5) jusqu'au satellite (Q_z = 0), cette intensité croît régulièrement Par ailleurs, nous avons fait des scans "quasi tranverses" (parallèles à $\vec{B}^*$) pour plusieurs valeurs de Q_z : ces scans montrent que l'extension de la ligne diffuse le long de $\vec{B}^*$ varie peu le long de cette ligne.

(a)



(b)

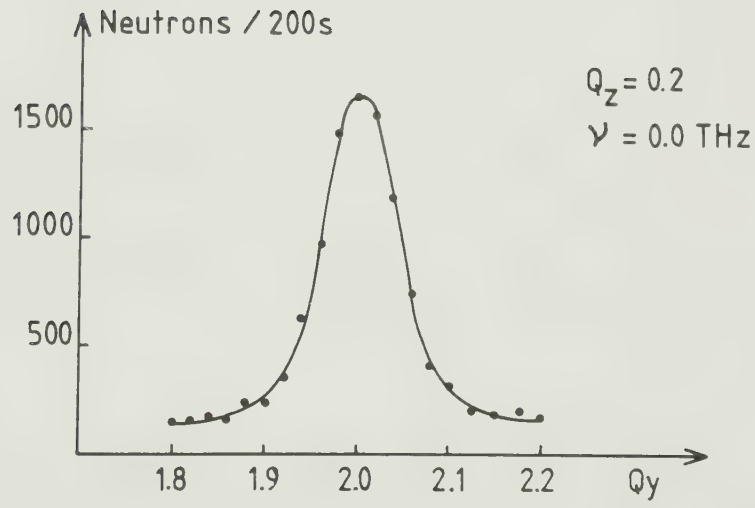


Fig 8 - Profils de l'intensité élastique $I(\vec{Q}, \omega = 0)$.

a) Le long de la traînée diffuse.
Le balayage a été effectué entre le satellite (δ, 2, 0) (qui correspond à $Q_z = 0$) et le milieu de la traînée ($Q_z = 0.5$). Pour Q_z compris entre 0.5 et 1, il n'a pas été possible de mesurer l'intensité diffusée, en raison d'une contamination par l'aluminium du porte-échantillon. Toutefois, d'après l'observation des clichés de rayons X, les traînées diffuses de type 2 sont symétriques par rapport à leur milieu.

b) Dans la direction $\vec{B}^*$ (c'est-à-dire dans une direction "quasi-transverse" à celle de la traînée).

Nous avons ensuite enregistré les spectres en énergie $S(\vec{Q},\omega)$ en différents points $\vec{Q}$ de la traînée. Ces spectres montrent tous un pic centré en $\omega = 0$ dont la largeur à mi-hauteur est du même ordre de grandeur que celle de la résolution. La figure 9 représente le balayage en énergie, obtenu en $\vec{Q} = (0,2,0.3)$.

Dans le but de connaître la nature de ce pic central, nous avons effectué des enregistrements avec la meilleure résolution en fréquence que l'on peut obtenir avec le spectromètre IN3 : $\Delta\nu = 0.022$ THz (ce qui nécessite une longueur d'onde incidente λ_i de 4,33 Å et des collimations égales à 30', 30' et 40'). La figure 10 montre que la largeur à mi-hauteur du spectre obtenu est encore sensiblement égale à celle de la résolution. Il serait donc nécessaire de refaire l'analyse en fréquence des traînées diffuses de type 2 en utilisant un instrument donnant une meilleure résolution (spectromètre à diffusion en retour ou spectromètre à écho de spin). Cependant, on peut dire que le pic central observé ici est probablement de nature dynamique, comme dans le cas des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$, et qu'il traduit certainement des fluctuations lentes correspondant au mouvement de réorientation des moments dipolaires. Dans cette hypothèse, il est possible de donner une valeur limite du temps de relaxation des fluctuations : compte-tenu de la largeur de la résolution $\Delta\nu = 0.022$ THz, on trouve que $\tau(\vec{q}) > 10^{-10}$ sec (où $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{G}$, avec $\vec{G} = (0\ 2\ 0)$ et $\vec{Q}$ repérant un point de la traînée diffuse étudiée).

Au cours de nos balayages en énergie, nous avons enregistré, en plus du pic central, le spectre du phonon acoustique de plus basse fréquence (fig 9). Nous avons mesuré la fréquence de ce phonon pour différents vecteurs de diffusion du type $\vec{Q} = (0,2,Q_z)$, c'est-à-dire en différents points de la traînée diffuse de type 2 étudiée. Le schéma suivant montre en quels points de l'espace réciproque les mesures ont été effectuées.

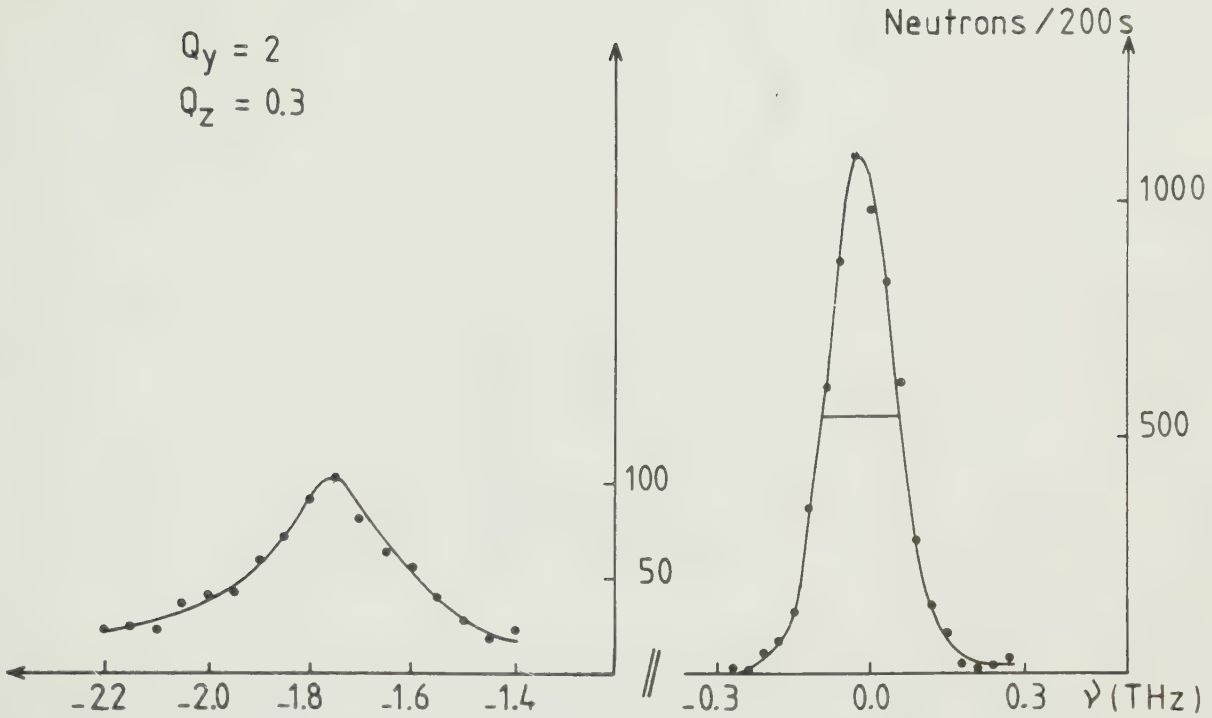


Fig 9 - Spectre en énergie mesuré en $\vec{Q}$ = (0, 2, 0.3), avec une résolution de l'ordre de 0.15 THz.
On observe d'une part un pic centré en $\omega = 0$ dont la largeur à mi-hauteur est égale à celle de la résolution, et d'autre part le spectre du phonon acoustique de plus basse fréquence.

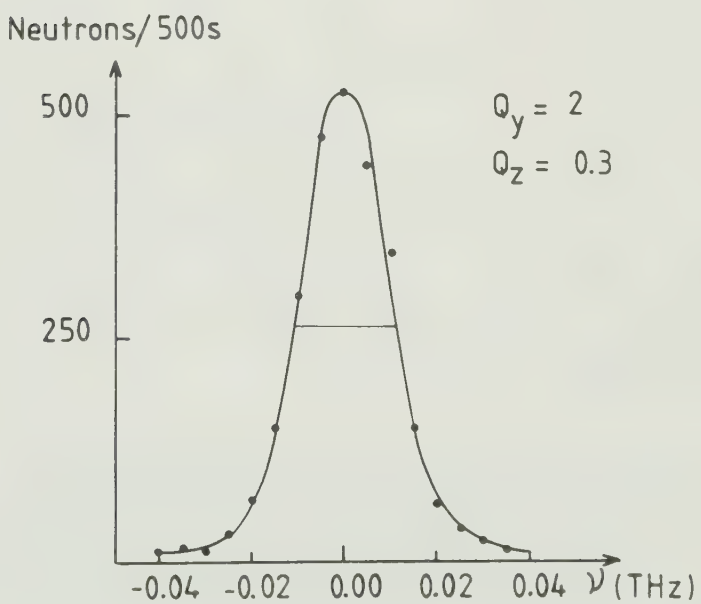
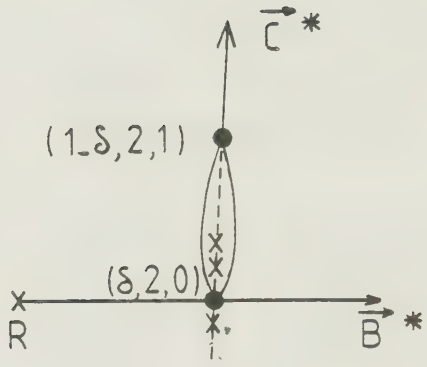


Fig 10 - Pic central mesuré au même point $\vec{Q}$ = (0, 2, 0.3), avec une meilleure résolution : $\Delta\nu \simeq 0.022$ THz.
Le trait horizontal représente la largeur de la résolution.



On obtient ainsi la courbe de dispersion du phonon acoustique de plus basse fréquence le long de la ligne diffuse (fig 11). On constate que cette courbe ne présente aucune anomalie, en particulier au voisinage du satellite. Par conséquent, dans la direction des traînées diffuses de type 2, il n'apparaît pas de couplage entre le mode acoustique de plus basse fréquence et le mouvement de réorientation des dipôles.

Par ailleurs, nous avons fait l'analyse en fréquence des traînées diffuses de type 2 dans la phase désordonnée, avec une résolution instrumentale de l'ordre de 0.022 THz. La figure 12 montre le spectre obtenu à T = 200°C, pour le vecteur de diffusion $\vec{Q}$ = (0, 2, 0.5). On observe, comme dans la phase incommensurable, un pic centré en $\omega = 0$, dont la largeur à mi-hauteur est du même ordre de grandeur que celle de la résolution. Par conséquent, même à haute température, les lignes diffuses de type 2 traduisent des fluctuations lentes, de temps de relaxation $\tau(\vec{q}) > 10^{-10}$ sec.

5°/ - ANISOTROPIE DANS LA NAPPE ACOUSTIQUE DE PLUS BASSE FREQUE

Nous avons vu que dans la direction des traînées diffuses de type 1, ainsi que dans la direction de celles de type 2, il n'apparaît aucune manifestation d'un éventuel couplage entre le mode acoustique de plus basse fréquence et le mouvement de réorientation des dipôles qui conduit la transition désordonnée-incommensurable. Cependant, pour savoir si ce mode acoustique

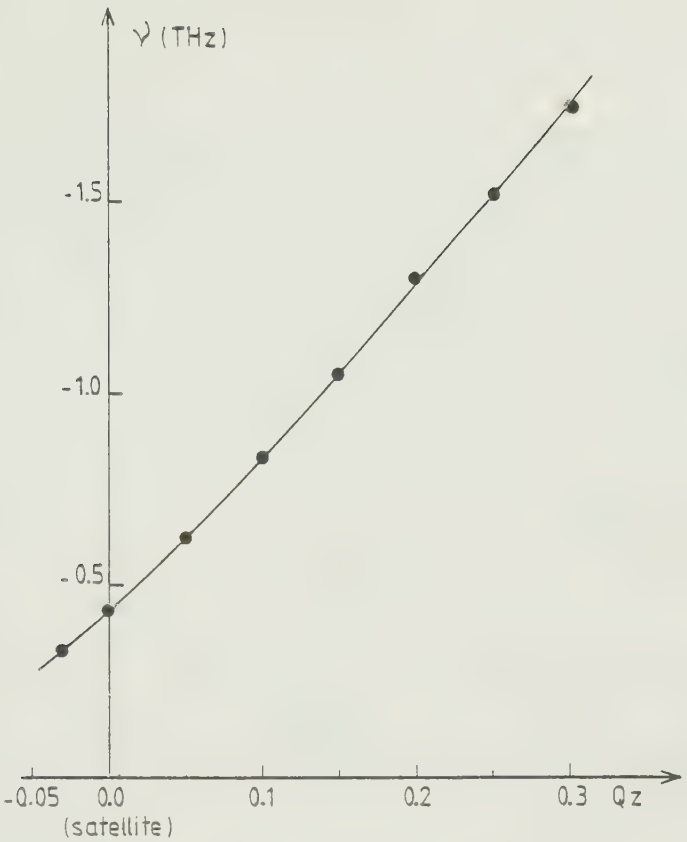


Fig 11 - Dispersion du phonon acoustique de plus basse fréquence le long de la traînée diffuse de type 2 étudiée. Le point $Q_z = 0$ correspond au satellite (δ, 2, 0).

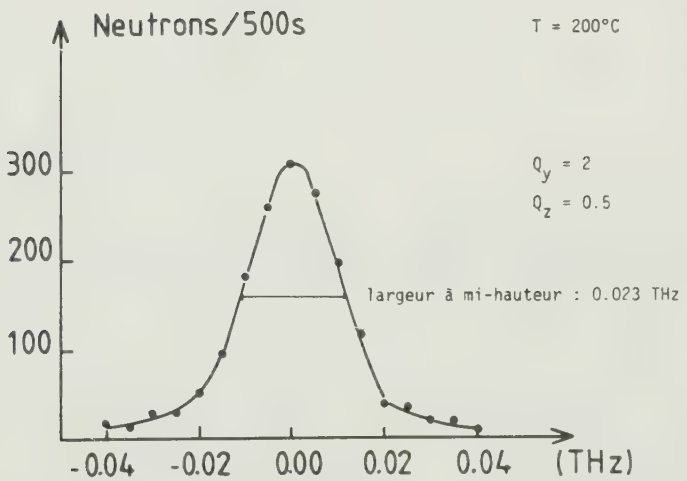
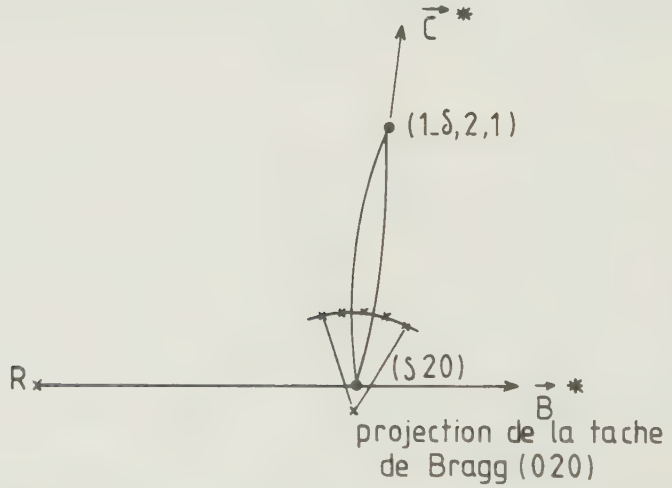


Fig 12 - Pic central mesuré en $\vec{Q}$ = (0, 2, 0.5), à T = 200°C, la résolution en fréquence (représentée par le trait horizontal) étant de l'ordre de 0.022 THz.

joue ou non un rôle dans le mécanisme responsable de l'apparition de la phase incommensurable, il est nécessaire de faire une étude plus approfondie de la nappe de dispersion correspondante. C'est dans le cadre d'une telle étude que nous nous sommes intéressés à la dispersion angulaire du phonon de plus basse fréquence, dans le plan $(\vec{B}^*, \vec{C}^*)$, au voisinage de la ligne diffuse de type 2 étudiée au § précédent.

Le spectromètre utilisé est encore le spectromètre IN3 (les conditions de l'expérience étant $\lambda_i = 2{,}36$ Å ; $C_1 = 60'$, $C_2 = 30'$, $C_3 = 40'$). Le schéma suivant montre en quels points de l'espace réciproque nous avons mesuré la fréquence du phonon considéré. Ces points se trouvent sur un cercle dont le centre est la projection de la tache de Bragg (020) sur le plan $(\vec{B}^*, \vec{C}^*$ et ils correspondent à la même valeur du module du vecteur d'onde $\vec{q}$.



Une telle étude de la dispersion angulaire a été faite autour de plusieurs points de la traînée diffuse, repérés par $Q_z = 0$ (satellite), $Q_z = 0.1$ et $Q_z = 0.2$ (on rappelle que Q_z est la coordonnée du vecteur de diffusion $\vec{Q}$ suivant $\vec{C}^*$). Les résultats obtenus pour la température $T = T_c + 0{,}5°C$ sont présentés sur la figure 13 (a) ; ils montrent qu'il existe, dans la phase incommensurable, une "vallée" dans la nappe acoustique de plus basse fréquence, au voisinage des traînées diffuses de type 2.

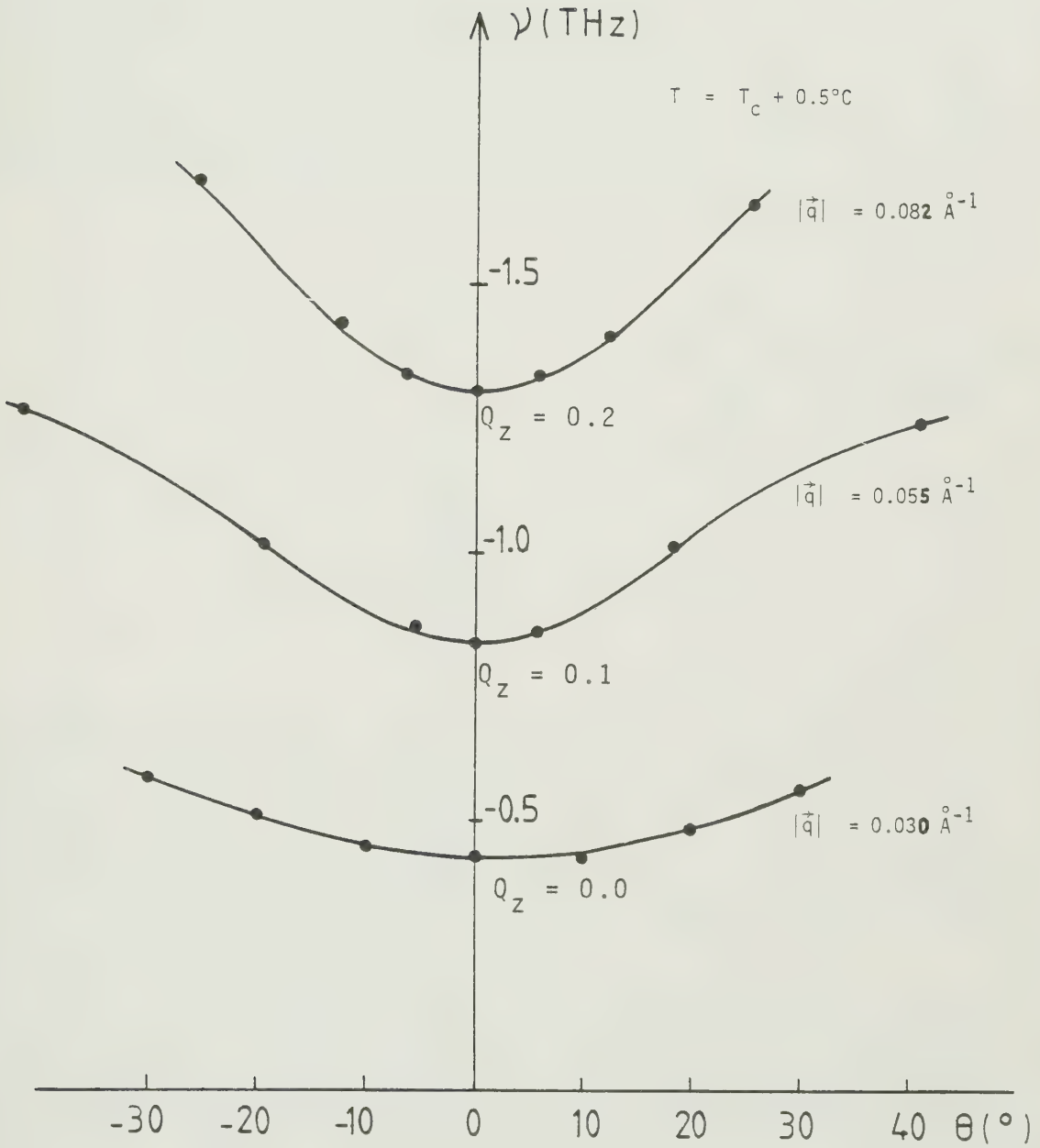
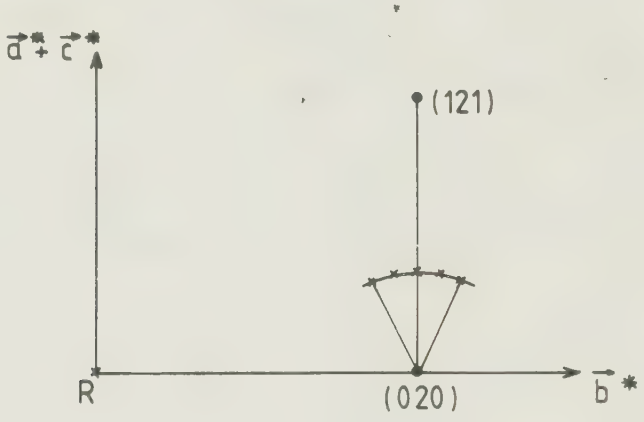


Fig 13 (a) - Dispersion angulaire du mode acoustique de plus basse fréquence, dans la phase incommensurable, au voisinage de la traînée diffuse de type 2 qui joint les satellites (δ, 2, 0) et (1 -δ, 2, 1).

Afin de savoir si cette anisotropie est en relation avec l'apparition de la phase modulée, nous avons mesuré la dispersion angulaire dans la phase ferroélectrique, très au-dessous de la transition (T = 126°C), au voisinage de la ligne de direction [101] qui joint les taches de Bragg (020) et (121). (A noter que cette ligne est très proche de la traînée diffuse de type 2 étudiée précédemment. Ceci est visualisé sur la figure 14). Les points de l'espace réciproque où les mesures ont été faites sont donnés sur le schéma suivant.



La figure 13 (b) montre qu'il existe encore dans ce cas une "vallée" dans la nappe acoustique de plus basse fréquence. De plus, nous avons constaté qu'une telle vallée au voisinage de la direction [101] est aussi présente dans la phase incommensurable et dans la phase désordonnée à haute température (T = 200°C).

Nous pouvons résumer ces résultats expérimentaux de la façon suivante : quand on "traverse" le plan (h 2 ℓ) au voisinage des traînées diffuses de type 2 ou au voisinage des lignes de direction [101](ou [10$\bar{1}$]) qui joignent deux taches de Bragg, on observe au niveau de ce plan une anisotropie dans la nappe acoustique de plus basse fréquence. Puisque cette anisotropie existe dans les trois phases, en particulier dans les phases basse et haute températures loin des transitions, il s'agit d'une propriété intrinsèque du cristal. Pour savoir de quelle façon une telle propriété intervient dans le mécanisme d'apparition de la phase incommensurable, il serait nécessaire d'avoir une connaissance complète de la nappe acoustique de plus basse fréquence :

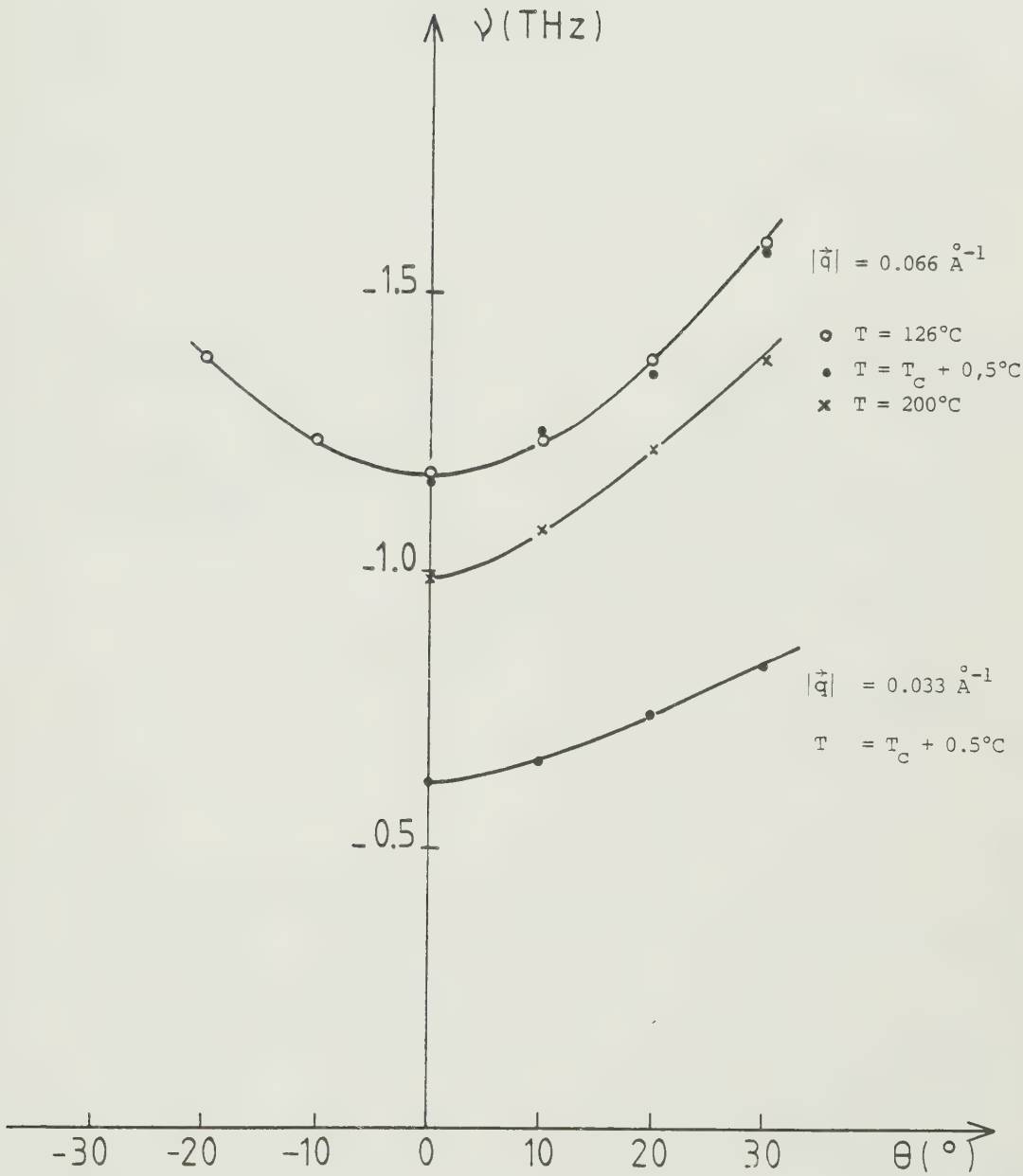


Fig 13 (b) *Dispersion angulaire du mode acoustique de plus basse fréquence, au voisinage de la direction [101], dans les trois phases.*

- d'une part, il serait intéressant de savoir si l'anisotropie est étendue dans tout le plan (h 2 ℓ) ou bien si elle est localisée sur les traînées diffuses ;
- d'autre part, il faudrait connaître la variation de la fréquence du phonon considéré quand on se "déplace" dans le plan (h 2 ℓ). Nous avons une seule information à ce sujet : la fréquenc croît quand on se "déplace" à $|\vec{q}|$ constant, de la traînée diffu de type 1 vers la ligne [101], en passant par la traînée diffuse de type 2. Un tel "déplacement" est indiqué sur la figure 4.

Notons pour finir qu'il est extrêmement long et difficile de faire l'étude d'une nappe de dispersion dans les trois directions de l'espace. En particulier, le plan (h 2 ℓ) ne peut pas être atteint directement dans une expérience de diffusion des neutrons, puisque ce n'est pas un plan équatorial. Ceci explique que nous n'ayons pas réuni toutes les informations concernant le mode acoustique qui intervient ici.

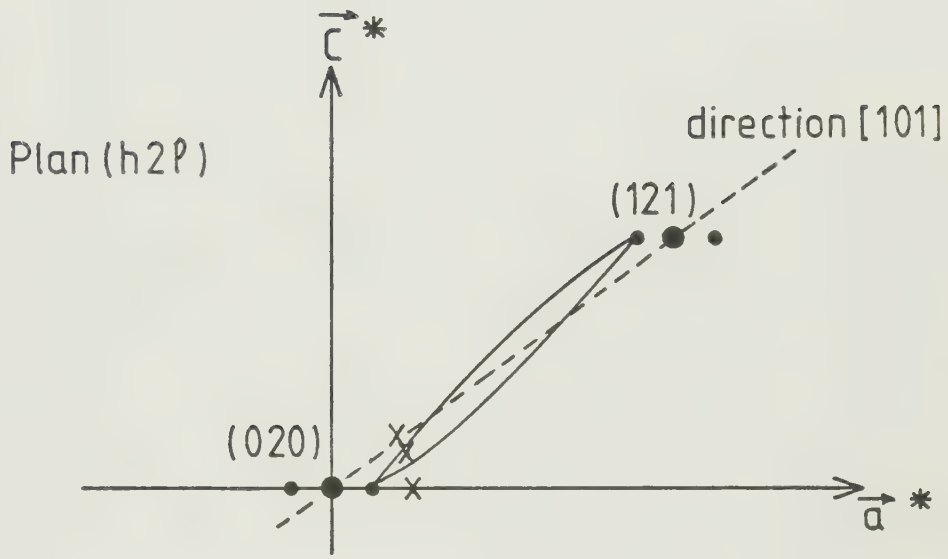


Fig 14 - Nous avons représenté, dans le plan (h 2 ℓ), la traînée diffuse de type 2 étudiée.

Les croix indiquent les points de l'espace réciproque où nous avons comparé les fréquences :

- *pour* $|\vec{q}| = 0{,}055\ \mathring{A}^{-1}$ $\nu = 0{,}98$ *THz sur la ligne [101]*
  $\nu = 0{,}84$ *THz sur la traînée de type 2*
  $\nu = 0{,}78$ *THz sur la traînée parallèle à* $\vec{a}^*$
- *pour* $|\vec{q}| = |\vec{q}_\delta| = 0{,}030\ \mathring{A}^{-1}$ $\nu = 0{,}53$ *THz sur la ligne [101]*
  $\nu = 0{,}43$ *THz sur le satellite*

R E F E R E N C E S

(1) - KUCHARCZYK D., PIETRASKO A. et LUKASZEWICK K., Ferroelectrics, 21, 445 (1978).

(2) - HEINE V. et Mc CONNELL J.D.C., Phys. Rev. Lett., 46, 1092 (1981).

(3) - KOVALEV O.V. : "Irreductible Representations of Space Groups", Gordon and Breach, N.Y. (1964).

(4) - SUZUKI M. et KUBO R., J. Phys. Soc. Japan, 24, 51 (1968).

(5) - HATTA I., J. Phys. Soc. Japan, 28, 1266 (1970).

(6) - HATTA I., HANAMI M. et HAMANO K., J. Phys. Soc. Japan, 48, 160 (1980).

(7) - BRUCE A.D. et COWLEY R.A., J. Phys. C, 11, 3609 (1978).

(8) - SAKURAI J., COWLEY R.A. et DOLLING G., J. Phys. Soc. Japan, 28, 1426 (1970).

(9) - KLEIN M.L., Mc DONALD I.R. et OZAKI Y., soumis à Phys. Rev. Lett.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons abordé l'étude d'un composé isolant présentant une transition de type ordre-désordre vers une phase incommensurable. L'intérêt du système choisi, le nitrite de sodium, provient de la grande simplicité de sa structure.

Dans un premier temps, nous avons fait une étude structurale de ce composé, par diffraction des rayons X et diffusion élastique des neutrons. Deux aspects particulièrement intéressants de nos résultats sont à souligner :

- le premier concerne les effets précurseurs de la transition désordonnée-incommensurable. Nous avons en effet observé, sur les clichés de rayons X, deux types de diffusion diffuse, dont l'un (que nous appelons "de type 2") est tout à fait inhabituel. La diffusion diffuse de type 1 est constituée par des traînées parallèles à l'axe $\vec{a}^*$, qui se condensent à la transition incommensurable en taches satellites (dont la position est repérée par le vecteur $\vec{q}_\delta = \pm \delta\vec{a}^*$). Le deuxième type de diffusion n'avait jamais été observé : il s'agit de lignes diffuses peu intenses joignant les maximums de deux traînées de type 1, repérés par $\vec{G} + \vec{q}_{max}$ et $\vec{G} + (\vec{a}^* \pm \vec{c}^*) - \vec{q}_{max}$. Les diffusions de type 2 existent encore dans la phase incommensurable, où elles joignent deux satellites. Enfin, elles disparaissent en phase ferroélectrique. Il semble donc que l'existence de ces traînées diffuses soit liée à celle de la

phase modulée. On peut même aller plus loin en disant qu'elles sont peut-être une manifestation macroscopique de l'incommensurabilité : en effet, ces lignes diffuses traduisent le fait qu'il existe au sein du cristal, des corrélations planaires, et les plans correspondants sont à rapprocher des faces naturelles dites "faces satellites" observées par Janner et al dans les cristaux incommensurables Rb_2ZnCl_4 et Rb_2ZnBr_4 ;

- l'autre résultat important concerne l'évolution du vecteur d'onde $\vec{q}_\delta = \delta\vec{a}^*$ de la modulation, en fonction de la température : la courbe $\delta(T)$ (que nous avons déterminée avec une très grande précision, par diffusion élastique des neutrons) ne présente ni accrochage sur des valeurs rationnelles, ni "hystérésis globale". Si l'on ajoute à cela l'absence de satellites d'ordre supérieur à 1 sur les diagrammes de rayons X, on est amené à penser que la modulation dans la phase incommensurable n'est sans doute pas loin d'être sinusoïdale et que le comportement n'est pas du type escalier du diable comme dans la thiourée.

Dans la dernière partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'aspect dynamique du système. Nous avons fait tout d'abord l'analyse en fréquence des différentes diffusions dans la phase désordonnée. Dans le cas des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$, l'observation d'un pic central, dont la largeur en énergie diminue quand la température décroît, a permis de mettre en évidence le caractère dynamique des fluctuations prétransitionnelles responsables des diffusions de type 1. Ces fluctuations correspondent au mouvement de réorientation des moments dipolaires, qui subit un ralentissement quand on s'approche de la transition désordonnée-incommensurable. En ce qui concerne les traînées diffuses de type 2, nous n'avons pas pu préciser la nature du pic central observé, en raison de la résolution instrumentale insuffisante, et nous pouvons seulement dire que le temps de relaxation des fluctuations est supérieur à 10^{-10} sec. Toutefois, il paraît probable que la diffusion diffuse de type 2 traduit, comme celle de type 1, des fluctuations dynamiques lentes. Par ailleurs, nous avons étudié la nappe de dispersion du phonon acoustique de plus basse fréquence, afin

de rechercher un éventuel couplage (prévu dans la littérature), entre ce mode acoustique et le mouvement de réorientation des dipôles. Un fait intéressant est ici à signaler : la nappe acoustique de plus basse fréquence présente une anisotropie, qui existe dans les trois phases, en particulier dans les phases basse et haute température loin des transitions. Il s'agit donc d'une propriété intrinsèque du cristal qui est peut-être en relation avec l'apparition de la phase incommensurable. A noter que nous n'avons pas encore complètement résolu le problème de l'existence éventuelle d'un couplage entre mouvement de réorientation et mode de vibration; toutefois, nous pensons qu'un tel couplage, s'il existe, ne se manifeste pas de façon évidente,en raison de la trop grande différence entre les fréquences de ces deux types de mouvements.

Notre travail demande à être complété essentiellement dans deux directions.

D'une part, il est nécessaire d'approfondir l'étude de la dynamique. En particulier, l'utilisation d'un spectromètre conduisant à une meilleure résolution en fréquence permettra de préciser la structure fine du pic central,observé lors de l'analyse en fréquence des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$ qui subsistent dans la phase modulée. En effet, dans la mesure où l'on fait l'hypothèse que la modulation, dans $NaNO_2$, est presque sinusoïdale, on peut s'attendre à observer une excitation spécifique de la phase incommensurable : le phason. Il serait donc intéressant de savoir si une telle excitation contribue aux fluctuations responsables des traînées diffuses parallèles à $\vec{a}^*$.

D'autre part, il est souhaitable d'étudier l'influence, sur le comportement du système, de paramètres extérieurs tels que le champ électrique et la pression. Dans un premier temps, nous allons rechercher si l'application d'un champ électrique permet l'accrochage du vecteur d'onde de la modulation sur des valeurs rationnelles. On peut également se demander si le diagramme de phase ($\vec{E}$, T), dans le cas de $NaNO_2$, présente un point de Lifschitz. Par ailleurs, une étude en pression est nécessaire pour connaître les deux nouvelles phases observées par Rapoport (voir figure page suivante). En particulier, il serait intéres-

sant d'étudier la phase "solide" qui apparaît entre la phase paraélectrique et la phase liquide, pour des pressions supérieures à 10 Kbars, et qui correspond, selon Rapoport, à la formation de groupements d'ions.

Notons pour finir que le nitrite de sodium fait actuellement l'objet de travaux théoriques : il s'agit d'une part de la théorie microscopique développée par K. Michel et, d'autre part, des calculs de dynamique moléculaire effectués par M. Klein ; nous souhaitons y apporter notre contribution expérimentale.

R E F E R E N C E S

- JANNER A., RASING Th., BENNEMA P. et v.d. LINDEN W.H., Phys. Rev. Lett., 45, 1700 (1980).
- RAPOPORT E., J. Chem. Phys., 45, 2721 (1966).
- MICHEL K.H., Phys. Rev. B, 24, 3998 (1981).
- EHRHARDT K.D. et MICHEL K.H., Z. Physik B, 41, 329 (1981).
- KLEIN M.L., Mc DONALD I.R. et OZAKI Y., soumis à Phys. Rev. Lett..
- KLEIN M.L. et Mc DONALD I.R., à paraître.

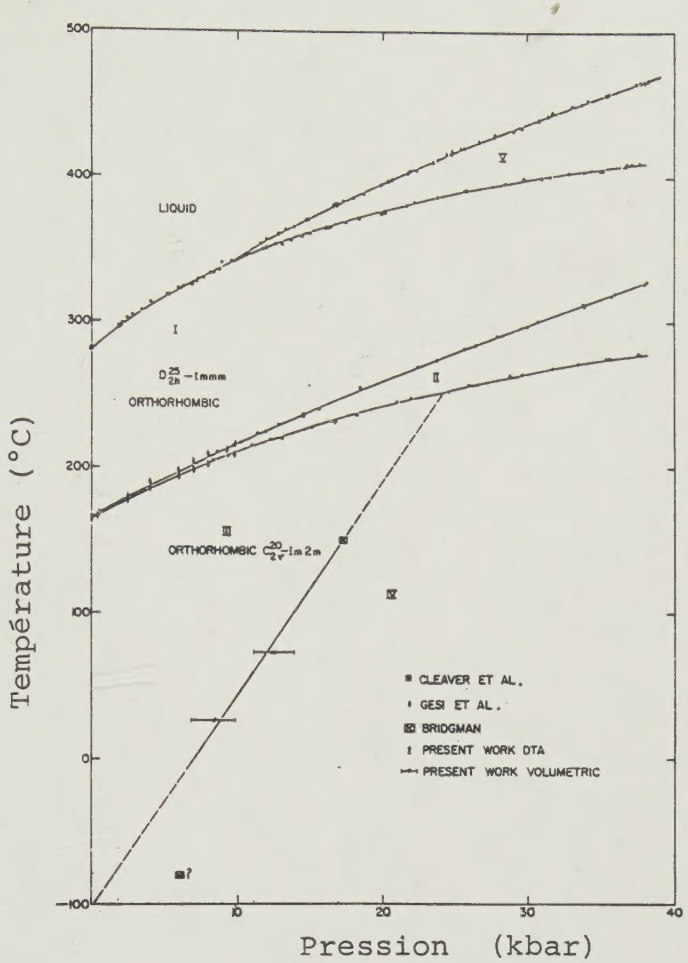
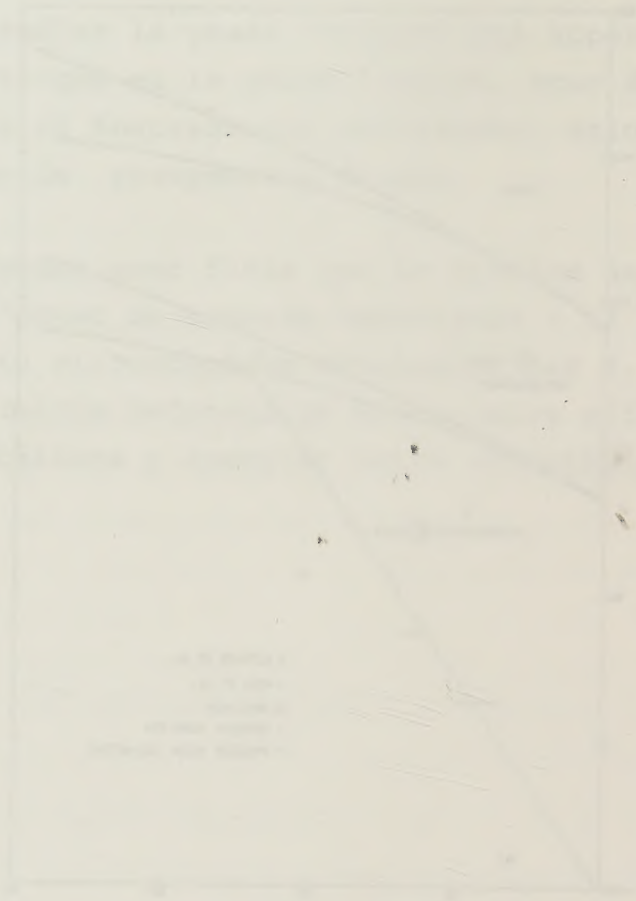


Diagramme de phase (Pression, Température) du nitrite de sodium (Rapoport).

On observe deux nouvelles phases :

- *l'une (phase IV) est stable à basse température ;*
- *l'autre (phase V) apparaît entre la phase liquide et la phase paraélectrique (phase I).*